

Ab initio Molekulardynamik des
Pentadienyliminium-Kations in Gasphase
und in Lösung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Nicole Klaffki

geboren in Moers

Universität Duisburg-Essen

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

Essen, 2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2009 bis Juli 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Eckhard Spohr am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 18.11.2013

Gutachter:	Prof. Dr. Eckhard Spohr
	Prof. Dr. Georg Jansen
Vorsitzender:	PD Dr. Nils Hartmann

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckhard Spohr für die Möglichkeit auf diesem interessanten Themengebiet arbeiten zu können, seine wertvollen Anregungen und die konstruktiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Oliver Weingart für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen sowie Prof. Dr. Marco Garavelli für seine Anregungen zu dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Theoretische Chemie und Theoretische Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen für die freundliche Aufnahme und die vielen hilfreichen Gespräche.

Danke auch an die Korrekturleser dieser Arbeit: Thorsten Pieper, Kateryna Kravchenko, Liane Lorbeer und Jennifer Klaffki.

Vor allem möchte ich mich bei meinen Eltern und Thorsten Pieper bedanken, auf deren moralische Unterstützung ich mich in den letzten Jahren verlassen konnte und die mir geholfen haben diese Arbeit abzuschließen.

Wenn du nicht helfen kannst, dann störe. Dabei sein ist alles.
(Jürgen von der Lippe)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	4
1.1 Sehprozess	4
1.2 Anwendungsmöglichkeiten	6
1.3 Zielsetzung	8
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Photochemie	9
2.1.1 Allgemeine Grundlagen	9
2.1.2 Photochemische Isomerisierung des Retinals	10
2.2 Beschreibung angeregter Zustände	13
2.2.1 Schrödinger-Gleichung	13
2.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung	15
2.2.3 Hartree-Fock (HF) Theorie	16
2.2.4 Beschreibung angeregter Zustände	18
2.3 Konische Durchdringungen	21
2.4 Dynamik auf Born-Oppenheimer Oberflächen	24
2.5 Surface Hopping	26
2.5.1 Vektorrotation	26
2.5.2 Fewest switches Algorithmus	27
2.6 Hybrid-Methoden	29
2.6.1 Unterteilung in Teilsysteme	30
2.6.2 Beschreibung der Grenzregion	31
2.6.3 QM/MM-Energie	33
3 Methoden	35
3.1 Sampling Methoden	35
3.1.1 Zero Point Energy Sampling	36
3.1.2 Thermisches Sampling	36
3.1.3 Startkonfigurationen für Rechnungen mit Lösungsmittel	37
3.2 Anregung von Schwingungsmoden	38
3.3 Durchführung der Rechnungen	39
3.3.1 Gasphase	40
3.3.2 Lösungsmittel	40

3.4	Statistik	41
4	Ergebnisse	43
4.1	Vergleich der Startstrukturen	43
4.1.1	Vergleich ZPE und thermisches Sampling	43
4.1.2	Vergleich mit QM/MM Strukturen	46
4.2	Rechnungen im Vakuum	48
4.2.1	Statistische Auswertung	48
4.2.2	Einfluss der H-Torsion	50
4.2.3	Gemittelte Trajektorien	53
4.3	Lösungsmittelleffekte	56
4.3.1	Wasser	56
4.3.2	Methanol	61
4.3.3	Methanol ohne Ladungen	66
5	Diskussion	73
5.1	Gasphase	73
5.2	Lösungsmittelleffekte	76
5.2.1	Wasser und Methanol als Lösungsmittelumgebung	76
5.2.2	Methanol ohne Ladungen	78
5.3	Resümee	79
6	Literaturverzeichnis	82
7	Anhang	90
7.1	Abbildungsverzeichnis	90
7.2	Tabellenverzeichnis	94
7.3	Abkürzungsverzeichnis	95
7.4	Speicherorte	96
7.5	Erklärung	97
7.6	Publikationsliste	98
7.7	Lebenslauf	99

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Photoisomerisierung des Pentadienyliminium-Kation (PSB3, Abb. 0.1) untersucht. Ziel ist es Faktoren zu bestimmen, die die Isomerisierung vom *cis*- zum *trans*-PSB3 in Gasphase und in Lösung beeinflussen.

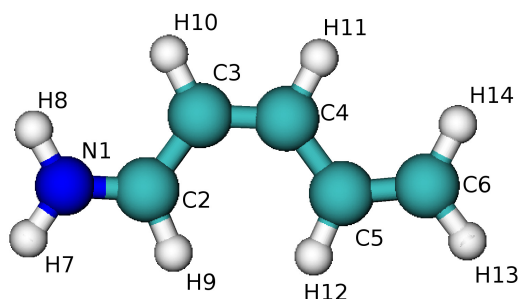


Abbildung 0.1: Schematische Darstellung des Pentadienyliminium-Kations mit Nummerierung der Atome.

Im ersten Teil der Arbeit wird mittels semiklassischer Dynamik die Photoisomerisierung des PSB3 in Gasphase simuliert. Die quantenchemische Beschreibung erfolgt auf dem *ab initio Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) Level mit einem aktiven Raum von sechs Elektronen in den sechs π -Orbitalen des Moleküls. Dabei wird sowohl der Einfluss verschiedener Methoden zur Generierung von Startkonfigurationen (thermisches und Zero Point Energy Sampling) als auch der Einfluss einer Schwingungsanregung der $\text{H}_{10}-\text{C}_3=\text{C}_4-\text{H}_{11}$ -Torsion (H-Torsion) auf die Dynamik untersucht. Hierfür werden drei Ensembles mit Zero Point Energy Sampling und fünf Ensembles mit thermischem Sampling erzeugt, wobei die Anregungsenergie der H-Torsion variiert wird. Für jedes Ensemble werden dabei ca. 300 Trajektorien integriert um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Es kann gezeigt werden, dass beide Sampling-Methoden für die Beschreibung des PSB3 geeignet sind. Trotz Unterschiede in der Gesamtenergie und deren Verteilung im Molekül

unterscheiden sich die Ergebnisse der Ensembles nur innerhalb der statistischen Fehler. Für die Ensembles ohne Schwingungsanregung der H-Torsion übt die Sampling-Methode keinen Einfluss auf die Photodynamik des Zielmoleküls aus. Die Ensembles mit Anregung der H-Torsion zeigen, dass nur beim thermischen Sampling ein Effekt der Anregung zu beobachten ist, welcher jedoch nur geringfügig außerhalb der statistischen Fehler ist.

Weiterhin kann gezeigt werden, dass die Produktbildung stark mit der Entwicklung der H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges und der Anzahl der Annäherungen an die konische Durchdringung des Moleküls vor dem Zustandsübergang korreliert. Erfolgt eine Vergrößerung des Torsionswinkels der H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges wird bevorzugt das *trans*-Produkt gebildet, während bei einer Verringerung des Torsionswinkels zu diesem Zeitpunkt bevorzugt das *cis*-Produkt gebildet wird. Die Anzahl der Annäherungen an die konische Durchdringung steht im direkten Zusammenhang zur Wahrscheinlichkeit der Bildung eines der beiden Photoprodukte. An der ersten Annäherung sind die $C_2-C_3=C_4-C_5$ -Torsion (C-Torsion), die im direkten Zusammenhang zur Reaktionskoordinate steht, und die H-Torsion in Phase. Bei der Mehrheit der Trajektorien findet somit eine Vergrößerung des Torsionswinkels der H-Torsion statt. Bei einem Zustandsübergang zu diesem Zeitpunkt besteht eine sehr große Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes. Bei einer zweiten Annäherung an die konische Durchdringung sind die beiden Torsionswinkel bei der Mehrheit der Trajektorien nicht in Phase, wodurch die Bildung des *cis*-Produktes stark erhöht ist. Kommt es zu weiteren Annäherungen an die konische Durchdringung vor dem Zustandsübergang, findet eine vollständige Dephasierung der beiden Torsionen statt, wodurch für die Bildung beider Produkte eine gleich hohe Wahrscheinlichkeit besteht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss der Lösungsmittel Wasser und Methanol auf die Photoisomerisierung des PSB3 untersucht. Dafür wird ein Hybrid-Ansatz verwendet, bei dem die Wellenfunktion des PSB3 auf dem gleichen quantenchemischen Level wie in Gasphase beschrieben wird, das jeweilige Lösungsmittel jedoch rein klassisch. Für beide Lösungsmittel wird nicht nur eine deutliche Vergrößerung der mittleren Reaktionszeit, sondern auch eine erhebliche Verringerung der Ausbeute an *trans*-Produkt im Vergleich zur Gasphase beobachtet. Ebenso wie in Gasphase ist auch in Lösung die H-Torsion die aktive Mode, die die Konformation des Photoproduktes maßgeblich beeinflusst. Die Verläufe beider Torsionswinkel zeigen bei einer Mittelung über alle Trajektorien deutlich, dass die C-Torsion der H-Torsion instantan folgt. Gleichzeitig erfolgt aber auch eine Dämpfung der C-Torsion in beiden Lösungsmitteln, die durch die Korrelation der

C-Torsion mit der Reaktionskoordinate zu einer längeren Verweildauer des Moleküls im ersten angeregten Zustand führt. Ein hieraus resultierender Effekt ist, dass C- und H-Torsion bei der ersten Annäherung an die konische Durchdringung bei einem geringeren Prozentsatz der Trajektorien in Phase sind, wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes herabgesetzt ist.

Zur Klärung, ob der beobachtete Effekt sterischer oder elektronischer Natur ist, wird abschließend ein Ensemble berechnet, bei dem PSB3 in Methanol simuliert wurde, wobei jedoch die elektronischen Einflüsse des Lösungsmittel auf die Wellenfunktion des PSB3 vernachlässigt werden. Durch diese Vorgehensweise wird einzig der sterische Effekt auf die klassischen Kerne des PSB3 berücksichtigt. Es kann dadurch gezeigt werden, dass die Vergrößerung der mittleren Reaktionszeit und die Verringerung der Ausbeute an *trans*-Produkt im Wesentlichen sterischer Natur sind. Eine elektronische Beeinflussung der Photoreaktion des Pentadienyliminium-Kations kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

1 Einleitung

1.1 Sehprozess

Die Evolution hat eine Vielzahl an effektiven Prozessen, wie z. B. enzymatische Reaktionen, hervor gebracht. Photochemische Reaktionen spielen dabei in Flora und Fauna eine wichtige Rolle. Neben der Photosynthese bei Pflanzen, ist auch der Sehprozess einer der bekanntesten Prozesse, die auf einer photochemischen Reaktion basieren.

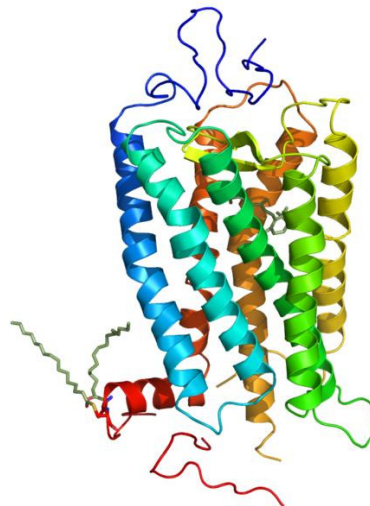


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Rhodopsins mit Chromophor nach^[1].

Im menschlichen Auge fällt Licht durch die Hornhaut auf die Netzhaut (Retina), auf der sich die Sehzellen befinden. Die Sehzellen teilen sich in Stäbchen- und Zapfenzellen auf. Im inneren Segment beider Zelltypen, welches mit der Netzhaut verbunden ist, befindet sich der Zellkern. Das äußere Segment ist aus Lamellen aufgebaut, die aus Doppelmembranen bestehen. Der Sehprozess startet mit der Isomerisierung von Rhodopsin (Abb. 1.1), dem lichtsensitiven Protein, das in den Doppelmembranen der Sehzellen sitzt.

Rhodopsin besteht aus dem Protein Opsin und einem lichtsensitiven Chromophor. Der Chromophor im Rhodopsin bei Wirbeltieren ist das 11-*cis*-Retinal, ein Derivat des Vitamin A, welches in seiner protonierten Form kovalent an das Opsin gebunden ist^[2]. Nach Anregung durch ein Photon isomerisiert 11-*cis*-Retinal zur all-*trans*-Form (s. Abb. 1.3). Durch die Isomerisierung werden Änderungen in der Konformation des Opsins hervorgerufen, welche zur Aktivierung der mehrstufigen Sehkaskade führen. Dabei erfolgt eine Signalverstärkung, die letztendlich zur Reizung des Sehnervs führt. Während des Ablaufs der Sehkaskade erfolgt zudem eine Umwandlung des all-*trans*-Retinals in mehreren Stufen über Vitamin A zurück zur 11-*cis*-Konformation^[3,4,5,6].

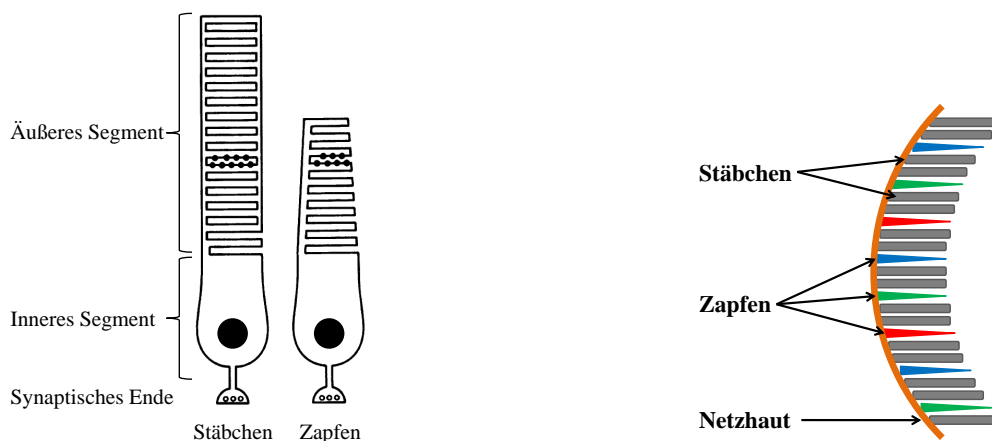


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung von Stäbchen und Zapfenzellen (links nach^[7]) und schematischer Aufbau der Netzhaut (rechts).

Die beiden Sehzelltypen, Stäbchen und Zapfen, übernehmen unterschiedliche Funktionen beim Sehprozess. Verantwortlich für das Sehen in der Dämmerung sind die Stäbchenzellen. Sie sind in sehr hoher Dichte vorhanden (10^9 Zellen pro Netzhaut), wodurch auch bei schwachem Licht eine Reizung des Sehnervs erfolgt. Das Absorptionsmaximum des Retinals im Rhodopsin liegt bei ~ 500 nm^[8,9] und ist stark von der Proteinumgebung abhängig. Diese Eigenschaft wird in den Zapfenzellen genutzt, welche die Wahrnehmung unterschiedlicher Farben ermöglichen^[2,10,11,12].

Die Zapfenzellen sind ähnlich den Stäbchenzellen aufgebaut. Es existieren drei verschiedene Zapfenzellen, die durch den Einbau unterschiedlicher Opsine verschiedene Absorptionsmaxima besitzen. Dabei wird zwischen blau, grün und rot unterschieden mit den Absorptionsmaxima von ~ 425 nm, ~ 530 nm und ~ 560 nm. Die Farbproteine sind dem Rhodopsin in Sequenz und Struktur sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede in der

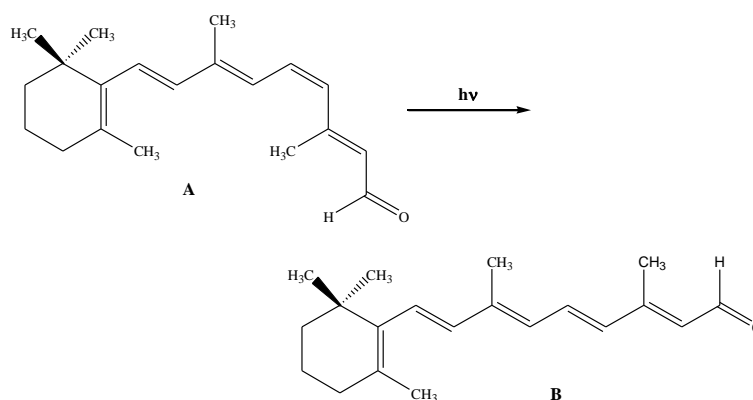


Abbildung 1.3: Isomerisierung des 11-*cis*-Retinals (A) zur all-*trans*-Form (B).

Proteinumgebung des Retinals bewirken jedoch eine deutliche energetische Verlagerung der elektronischen Zustände des Retinals, so dass die Absorptionsmaxima unterschieden werden können.

1.2 Anwendungsmöglichkeiten

Wirbeltiere sind nicht die einzigen Lebewesen, die sich die Photoisomerisierung des Retinals zu Nutze machen. Trotz der unterschiedlichen evolutionären Entwicklung, lassen sich dem Rhodopsin sehr ähnliche Proteine auch in den Augen von Mollusken und Anthropoden nachweisen. Ihnen ist gemein, dass der lichtensitive Chromophor das 11-*cis*-Retinal ist. Ein weiteres Beispiel für den Einbau von Retinal ist das Bacteriorhodopsin, das im extremophilen Bakterium *Halobacterium salinarum* vorkommt. Das Protein übernimmt hier die Rolle eines Energiekonverters. Obwohl Rhodopsin und Bacteriorhodopsin sehr unterschiedliche Funktionen ausüben, wird hier ebenfalls Retinal als Chromophor eingebunden. Ein wesentlicher Unterschied hierbei ist jedoch, dass eine Isomerisierung der all-*trans*-Form zur 13-*cis*-Form stattfindet^[13].

Für all diese Prozesse gilt, dass genaue Kenntnisse über den Ablauf der verschiedenen Reaktionen und die die Reaktion beeinflussenden Faktoren ein wichtiger Schritt für die

technische Anwendung der Photoisomerisierung sind. Wenn bekannt ist, wie Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst werden können, sind verschiedene Anwendungsmöglichkeiten denkbar.

Ein vielversprechendes Feld ist die Entwicklung molekularer elektronischer Einheiten auf der Basis von molekularen Schaltern^[14]. Optische Computer bieten Vorteile wie große Bandbreiten und die Möglichkeit paralleler Prozessbearbeitung. Im Gegensatz zu molekularen elektronischen Schaltern bieten molekulare optische Schalter die Möglichkeit Verbindungsprobleme zwischen einzelnen Molekülen und makromolekularen Einheiten zu umgehen.

Hierbei ist Bacteriorhodopsin aufgrund seiner Stabilität gegenüber chemischem und thermischem Zerfall sehr gut für technische Anwendungen geeignet^[15]. Aufgrund der photochromen Eigenschaften stehen dabei besonders optische Anwendungen im Fokus. Realisiert wurden unter anderem 2D- und 3D-Speichermedien^[16,17,18], wobei eine Auflösung von bis zu 10^5 mm^{-1} ^[18] erreicht werden kann, sowie photoempfindliche Mikrochips^[19]. Ebenso ist eine Verwendung als photochromes Pigment in Sicherheitsdruckfarben möglich^[20]. Daneben existieren weitere Anwendungsmöglichkeiten, die unter anderem auf dem an den Photozyklus gekoppelten Protonentransport und den photoelektrischen Eigenschaften des Proteins beruhen^[21].

Darauf basierend ist eine medizinische Anwendung denkbar. Bei Erkrankungen der Netzhaut, wie der *Retinopathia Pigmentosa*, führt eine Zerstörung der Sehzellen zur Blindheit des Patienten. In diesen Fällen ist ein Ersatz der Sehfunktion durch Implantate möglich, die wie die Sehzellen einfallendes Licht in elektrische Signale umwandeln. Hierfür besitzen die einzelnen Pixel der Implantate Photodioden. Übliche Werte hierbei sind 1500 Pixel bei einer Implantatgröße von $3 \times 3 \text{ mm}$ ^[22]. Den Patienten wird durch diese Implantate die lokale Wahrnehmung von Licht ermöglicht. Die Anwendung photoreaktiver Proteine ermöglicht die Verkleinerung der Pixel und somit eine differenziertere Wahrnehmung von Licht. Hinzu kommt, dass durch die Verwendung körperverswandter Stoffe im Allgemeinen eine bessere Verträglichkeit erreicht wird.

1.3 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit wird die Photoisomerisierung des Pentadienyliminium-Kations (PSB3) als minimaler Modellchromophor des Retinals in Gasphase und in Lösung mittels *ab initio* Molekulardynamiksimulationen untersucht. Anhand einer statistisch aussagekräftigen Anzahl an Trajektorien in Gasphase soll die Fragestellung nach photoproduktbestimmenden Faktoren bei der Isomerisierung beantwortet werden. Zusätzlich steht die Fragestellung nach dem Einfluss verschiedener Methoden zur Generierung von Startkonfigurationen und dabei erfolgter Schwingungsanregung im Fokus. Durch die Verwendung von QM/MM-Hybridmethoden wird der Einfluss einer Lösungsumgebung auf die Photoreaktion des PSB3 untersucht. Ziel dabei ist es, die Reaktion beeinflussende Faktoren zu bestimmen. Als Lösungsmittel werden Wasser und Methanol gewählt. Wasser ist ein mit Molekulardynamik-Methoden oft untersuchtes und gut verstandenes Lösungsmittel und eignet sich daher für die Anwendung als gute Referenz. Experimentelle Untersuchungen von Retinal erfolgen im Allgemeinen in Methanol, weshalb Methanol als zweites Lösungsmittel ausgewählt wurde.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photochemie

2.1.1 Allgemeine Grundlagen

Die Anregung von Molekülen mit Photonen kann elektronische Übergänge hervorrufen. Die Anregungsenergien liegen hierbei typischerweise in einem Bereich von einigen Elektronenvolt und die Photonen, die an solchen Prozessen beteiligt sind, besitzen Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums. Nach einer vertikalen Anregung, die dem Franck-Condon-Prinzip folgt, existiert die Möglichkeit zur strahlenden oder strahlungslosen Desaktivierung des Moleküls^[23].

Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind zwei Beispiele für strahlende Desaktivierung. Bei der Fluoreszenz findet nach der Anregung zuerst eine strahlungslose Desaktivierung der Schwingungszustände statt, anschließend erfolgt ein strahlender Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand. Voraussetzung für die Phosphoreszenz ist die Anwesenheit eines angeregten Tripletzustandes, der durch Spinentkopplung strahlungslos erreicht werden kann (*Inter-system Crossing*, ISC). Der strahlende Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt nach der Desaktivierung in den Schwingungsgrundzustand. All diese Prozesse laufen in einem Zeitintervall von 10^{-12} bis 10^{-4} s ab, wobei die Phosphoreszenzaufgrund des Spinverbots noch um einige Größenordnungen langsamer sein kann. Diese Prozesse sind in einem Jablonski-Diagramm (s. Abb. 2.1) schematisch dargestellt.

Die elektronische Energie bei einer strahlungslosen Desaktivierung wird meist in Form von Rotations-, Schwingungs- oder Translationsenergie an die Umgebung abgegeben. Die elektronische Anregung bei Photoreaktionen kann zu Änderungen in der Verteilung der

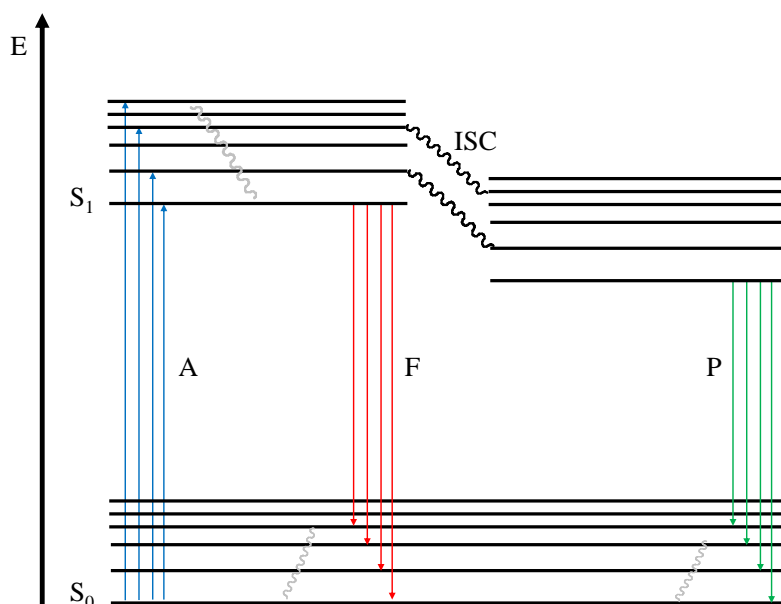


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung eines Jablonski-Diagramms mit elektronischer Anregung (A, blau), Fluoreszenz (F, rot), Phosphoreszenz (P, grün) und *Intersystem Crossing* (ISC, schwarz).

Elektronendichte führen. Hierdurch können im angeregten Zustand Reaktionen stattfinden, die im elektronischen Grundzustand nur schwer durchführbar sind, wie Photodissoziationen und Elektronenübertragungsprozesse. Bei Systemen mit konjugierten Doppelbindungen steigt besonders die Wahrscheinlichkeit für Isomerisierungsreaktionen, wenn durch die Anregung eine Umverteilung der Elektronendichte im Molekül stattfindet.

2.1.2 Photochemische Isomerisierung des Retinals

Bei der Photoisomerisierung des Retinals und seiner Modellchromophore findet ebenfalls eine strahlungslose Desaktivierung statt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Reaktionen ist die Photoisomerisierung des Retinals jedoch wesentlich schneller und effektiver. Der Grund hierfür ist eine direkte konische Durchdringung (siehe Kapitel 2.3) der beteiligten Potentialhyperflächen^[24,25]. Nach der elektronischen Anregung führt der Reaktionspfad in Richtung der konischen Durchdringung, an der ein strahlungsloser Übergang zurück zum elektronischen Grundzustand stattfindet.

Die Quantenausbeute der Isomerisierung des 11-*cis*-Retinals als erster Schritt im Sehprozess liegt bei 65 %^[26] und findet in einem Zeitraum von unter 200 fs^[27] statt. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion in Lösung mit einer effektiven Ausbeute von 15 % deutlich unproduktiver und wird zudem wesentlich verlangsamt (Reaktion im Bereich von 2-3 ps)^[26,28,29]. Für die Isomerisierung des Retinals sind verschiedene Mechanismen bekannt. Der einfachste ist der *one-bond-flip* (OBF), bei dem eine Rotation um die C₁₁=C₁₂-Doppelbindung zur Bildung des all-*trans*-Retinals führt (vgl. Abb. 2.2a)^[30,31]. Durch die Größe der Substituenten ist der Raumbedarf bei diesem Mechanismus sehr groß. Im Protein ist der OBF aufgrund der räumlichen Beschränkung und der Bindung an das Protein jedoch kaum durchführbar. Die enge Bindungstasche des Opsins verhindert die Bewegung der Enden des Retinals^[32]. Als alternative Mechanismen für die Isomerisierung im Protein sind der *bicycle pedal* (BP)^[33,34] und der *hula twist*^[35,36] (HT) Mechanismus bekannt. Beim BP-Mechanismus findet zeitgleich zur Rotation um die C₁₁=C₁₂-Doppelbindung eine Rotation um eine benachbarte formale Doppelbindung statt, wobei beide Doppelbindungen durch eine starre Einfachbindung miteinander verbunden sind (vgl. Abb. 2.2b). Die Isomerisierung über den HT-Mechanismus findet über die zeitgleiche Torsion zweier benachbarter Bindungen und anschließender Relaxation des Moleküls statt (vgl. Abb. 2.2c).

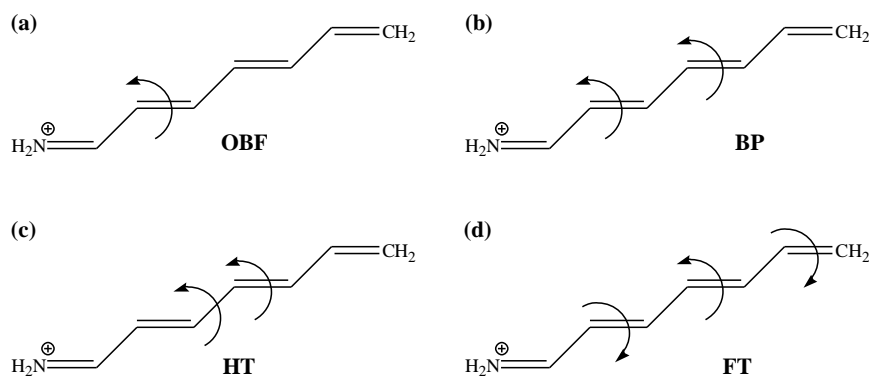


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen für die Photoisomerisierung des Retinals an einem Modellmolekül. a) *one-bond-flip* b) *bicycle pedal* c) *hula twist* d) *folding table* (nach^[31]).

Ein weiterer Mechanismus ist der *folding table* (FT) Mechanismus^[37]. Hierbei findet eine zeitgleiche Rotation dreier benachbarter Doppelbindungen statt, wobei die Haupttorsion der mittleren Doppelbindung von zwei halben Rotationen der äußeren Doppelbindungen begleitet wird. Die äußeren Teilrotationen sind von der Haupttorsion durch einen während der Torsion starren Diederwinkel getrennt (vgl. Abb. 2.2d).

Die Isomerisierung des Retinals ist sowohl im Protein als auch in Lösung sehr schwer durchführbar. Erst durch die elektronische Anregung wird die Reaktion ermöglicht. Im Pentadienyliminium-Kation findet bei der Anregung durch ein Photon der Übergang eines Elektrons aus dem kovalenten, höchsten besetzten Orbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) in das ionische, niedrigste unbesetzte Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) statt^[38]. Die Umverteilung der Elektronendichte führt dazu, dass die Einfachbindungen im Molekül einen stärkeren Doppelbindungscharakter erhalten und umgekehrt. Dadurch wird eine Rotation um ursprüngliche Doppelbindungen und somit die Isomerisierungsreaktionen auch bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Simulationen der Isomerisierung zeigen, dass zunächst eine Relaxation der Bindungslängen stattfindet, bei der eine Verlängerung der zentralen Doppelbindung erreicht wird. Anschließend dominiert die Rotation der $C_2-C_3=C_4-C_5$ -Torsion, bis die konische Durchdringung bei einem Torsionswinkel von ca. 80° erreicht wird^[38]. Durch *minimal energy path* (MEP) Rechnungen am Modellchromophor PSB3^[39] konnte gezeigt werden, dass die Potentialhyperfläche des ersten angeregten Zustand zwischen dem Frack-Condon-Punkt und der konischen Durchdringung barriereelos ist, wodurch die ultraschnelle Reaktion ermöglicht wird.

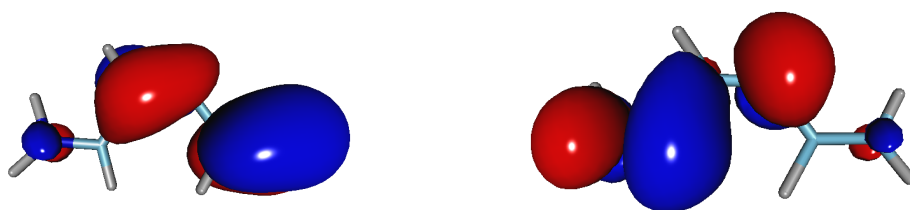


Abbildung 2.3: Berechnetes HOMO (links) und LUMO (rechts) des PSB3 (CASSCF 6-31G*), *N*-Terminus jeweils links.

2.2 Beschreibung angeregter Zustände

2.2.1 Schrödinger-Gleichung

Zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme wird die Wellenfunktion (oder Zustandsfunktion) $\Psi(x)$ des Systems verwendet. Aufgrund der Zustandsänderung eines quantenmechanischen Systems mit der Zeit ist die Wellenfunktion nicht nur von den Koordinaten des Systems, sondern auch von der Zeit abhängig^[40], folglich gilt $\Psi = \Psi(x, t)$. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erlaubt die Beschreibung der Wellenfunktion zu jedem beliebigen Zeitpunkt t , wenn die Wellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 und der Hamilton-Operator \hat{H} bekannt sind:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.1)$$

Für ein eindimensionales Einteilchenproblem ergibt sich:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (2.2)$$

mit der Masse des Teilchens m und $V(x, t)$, der Funktion der potentiellen Energie des Systems.

Häufigere Anwendung in der Chemie findet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, bei der die Wellenfunktion in einen zeitabhängigen Term und einen nur von den Koordinaten abhängigen Teil aufgeteilt wird:

$$\Psi = f(t) \cdot \psi(x) \quad (2.3)$$

Die partielle Ableitung der Gleichung (2.3) nach t und x ergibt:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial f(t)}{\partial t} \psi(x); \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Durch Einsetzen der partiellen Ableitungen (Gl. (2.4)) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (Gl. (2.2)) und Division durch $f \cdot \Psi$ erhält man:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.5)$$

Somit ist die rechte Seite der Funktion nur von x abhängig und weist keine Zeitabhängigkeit auf. Die linke Seite der Gleichung ist hingegen nur von der Zeit abhängig. Aufgrund dessen, dass beide Ausdrücke nur von jeweils einer der beiden Variablen, x oder t , abhängig sind, muss die Gleichung (2.5) konstant sein. Setzt man die rechte Seite der Gleichung (2.5) mit der Konstanten E gleich erhält man:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein einzelnes Teilchen mit der Masse m , welches sich in einer Dimension bewegt. E ist die Energie des Systems und besitzt die gleiche Einheit wie V . Bei der Ausweitung auf eine dreidimensionale Betrachtung muss eine partielle Ableitung in alle drei Raumrichtungen erfolgen. Man verwendet hierfür den Laplace-Operator $\Delta = \nabla^2$:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

Somit kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung dargestellt werden als:

$$-i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E\Psi \quad (2.8)$$

Die Schrödinger-Gleichung ist für Systeme mit $N > 1$ Teilchen von $3N$ Koordinaten abhängig. Für solche Systeme ist die kinetische Energie des gesamten Systems gleich der Summe der kinetischen Energien der einzelnen Teilchen. Der dreidimensionale Hamilton-Operator in atomaren Einheiten ($m = e = \hbar = 1$) für Vielteilchensysteme, bei denen die Teilchen untereinander über Coulomb-Wechselwirkungen interagieren, ist dann gegeben durch:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{i,A}} \quad (2.9)$$

wobei i und j sich auf die n Elektronen des Systems beziehen und A und B auf die N Kerne. Der erste Term ist die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die der Kerne. Die übrigen drei Terme beschreiben die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, der Kerne untereinander und der Elektronen mit den Kernen. Dabei ist r_{ij} der Abstand zweier Elektronen, R_{AB} der zweier Kerne und r_{iA} der eines Elektrons und eines Kerns zueinander. Z_A und Z_B sind die Kernladungszahlen der beteiligten Kerne^[41,42].

2.2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Für molekulare Systeme wird die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung schnell sehr komplex. Die Born-Oppenheimer (BO) Näherung geht davon aus, dass die Kerne wesentlich schwerer und damit langsamer sind als die Elektronen in einem System. Die BO-Näherung macht die Annahme, dass sich die Kerne im Zeitraum elektronischer Bewegung ortsstabil verhalten und sich die Elektronen einer Positionsänderung der Kerne instantan anpassen^[41,42,43]. Aufgrund dessen kann die Bewegung der Elektronen von der der Kerne separiert werden und die Wellenfunktion in elektronische und nukleare Komponenten unterteilt werden^[40]:

$$\Psi(R, r) = \psi(r, R)\chi(R) \quad (2.10)$$

Dabei ist $\chi(R)$ eine Funktion, die nur von den Kernkoordinaten abhängig ist. $\psi(r, R)$ ist eine Funktion der Elektronenkoordinaten r , die nur parametrisch von den Kernkoordinaten R abhängig ist. Um zu der elektronischen Schrödinger-Gleichung zu gelangen löst man eine stationäre Gleichung bei der die Terme mit $\nabla_A^2 = 0$ gesetzt werden und man erhält den elektronischen Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} \quad (2.11)$$

Die potentielle Energie der Kerne V_{NN} ist in der elektronischen Schrödinger-Gleichung eine Konstante und gegeben durch:

$$V_{NN} = \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.12)$$

Das bedeutet, dass die Wellenfunktion nur parametrisch von V_{NN} abhängig ist, also für verschiedene Werte von V_{NN} verschiedene Wellenfunktionen existieren.

2.2.3 Hartree-Fock (HF) Theorie

Zur genauen Bestimmung einer Potentialhyperfläche (*potential energy surface*, PES) eines Systems muss die elektronische Schrödinger-Gleichung für n Elektronen und N Kerne über den Wertebereich der Kernkoordinaten gelöst werden. Für Systeme mit mehr als einem Elektron ist die direkte Ermittlung der Wellenfunktion jedoch zu aufwändig. Aufgrund dessen wird die Wellenfunktion durch einfachere Wellenfunktionen genähert, wodurch eine numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung erfolgen kann. Eine einfache Näherung ist die *Self Consistent Field* (SCF) Methode. Hierbei wird iterativ mit einem zu Beginn der Rechnung "geratenem" Satz von Orbitalen die Schrödinger-Gleichung gelöst bis die Ergebnisse konvergieren um eine möglichst genaue Lösung zu erhalten. Dabei wird in jeder Iteration die Qualität der Orbitale verbessert^[41,42].

Bei der Hartree-Methode wird die Wellenfunktion als Produkt von Einelektron-Wellenfunktionen dargestellt:

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad (2.13)$$

Diese Einelektron-Wellenfunktionen werden auch als Orbitale bezeichnet, die im Falle von molekularen Systemen in der Basis von atomaren Funktionen ϕ_i entwickelt werden:

$$\psi_i(r) = \sum_{j=1}^{n_{basis}} c_{ij} \phi_j(r) \quad (2.14)$$

Die Gesamtwellenfunktion ist dann das antisymmetrisierte Produkt der Spinorbitale α und β , welches das Pauli-Prinzip erfüllt und als Slater-Determinante geschrieben werden kann:

$$\Psi_{SD}(\chi_1, \dots, \chi_n) = A \left\{ \prod_{i=1}^n X_i(\chi_i) \right\} \quad (2.15)$$

mit

$$X_i(\chi_i) = \psi_i(r_i)\alpha \text{ oder } X_i(\chi_i) = \psi_i(r_i)\beta \quad (2.16)$$

Durch Lösen der Slater-Determinante erhält man die Hartree-Fock-Energie des Systems. Der Satz an Spinorbitalen, der die beste Näherung der Wellenfunktion darstellt und somit die niedrigste Energie des Systems liefert, kann mit Hilfe des Variationsverfahrens ermittelt werden.

Für die Optimierung werden die Hartree-Fock-Gleichungen für jedes Orbital ψ_i abgebildet:

$$f_1\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1) \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet ϵ_i die Energie des Spinorbitals und f_1 den Fock-Operator, der sich aus dem Einelektronen-Operator \hat{h}_i und den Zweielektronen-Operatoren, dem Coulomb-Operator \hat{J} und dem Austausch-Operator \hat{K} , zusammensetzt:

$$f_1 = \hat{h}_i + m \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (2.18)$$

Der Coulomb-Operator beschreibt die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Die Summe der Coulomb-Terme beschreibt dabei den Effekt eines gemittelten elektrischen Potentials der $n - 1$ Elektronen auf ein Elektron im Orbital ψ_i . \hat{J} ist definiert als:

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_j(2) dx_2 \right] \psi_i(1) \quad (2.19)$$

Der Austausch-Operator beschreibt die Korrelation der Elektronen, die bei sich voneinander unterscheidenden Spins gleich Null ist, und ist definiert als:

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_i(2) dx_2 \right] \psi_j(1) \quad (2.20)$$

Zur Minimierung der Energie werden zunächst die Wechselwirkungsintegrale für einen gegebenen Satz von Orbitalen berechnet. Anschließend werden mit Hilfe der Hartree-Fock-Gleichungen optimierte Orbitale berechnet. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Änderung der Energie innerhalb eines definierten Grenzwertes liegt, d. h. bis Konvergenz erreicht ist.

Aufgrund ihrer Einfachheit findet die Hartree-Fock-Methode vielfältige Anwendung bei der Untersuchung stabiler Moleküle nahe ihrer Gleichgewichtsgeometrien. Der Energieunterschied zwischen der Hartree-Fock-Energie und der exakten Energie eines Systems wird Korrelationsenergie genannt. Aufgrund zweier grundsätzlicher Defizite der Methode wird in manchen Fällen die Korrelationsenergie sehr groß. Zum Einen wird üblicherweise davon ausgegangen, dass jedes Orbital von zwei Elektronen besetzt ist (*Restricted* Hartree-Fock, RHF), was jedoch bei beinahe entarteten Zuständen nicht länger zutrifft (nicht-dynamische Korrelation). Zum Anderen gilt bei der HF-Methode die Näherung, dass die Elektronen sich in einem gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegen^[41].

In der Realität korreliert die Bewegung eines Elektrons in einem Mehrelektronensystem jedoch mit der Bewegung aller anderen Elektronen. Der hierbei entstehende Fehler tritt auch in stabilen Systemen auf und ist verantwortlich für die mangelnde Genauigkeit der Methode (dynamische Korrelation). Die HF-Energie eines Systems liegt dadurch immer höher als die tatsächliche Energie.

2.2.4 Beschreibung angeregter Zustände

Configuration Interaction

Die *Configuration Interaction* (CI) Methode dient dazu die Korrelationsenergie eines Systems zu berechnen. Während bei der Hartree-Fock-Methode die Wellenfunktion nur durch eine Slater-Determinante dargestellt wird, wird die Wellenfunktion hier durch eine Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten entwickelt. Die Elemente der Slater-Determinanten Ψ sind Produkte aus Molekülorbitalen welche wiederum durch eine Linearkombination von Atomorbitalen entwickelt werden:

$$\Psi_{a,b} = |\phi_i \phi_j \dots \phi_k\rangle; \phi_i = \sum_n c_n \chi_n \quad (2.21)$$

Man erhält die verschiedenen Slater-Determinanten durch die besetzten und virtuellen Orbitale des Systems. Die Koeffizienten der einzelnen Slater-Determinanten (CI-Koeffizienten) werden dabei mit Hilfe der Variationsmethode optimiert. Aufgrund des Rechenaufwandes durch die Anzahl der zu berechnenden Determinanten erfolgt lediglich eine Optimierung der CI-Koeffizienten C . Die Molekülorbital (MO) Koeffizienten c werden nicht optimiert^[42].

Durch den Einsatz mehrerer Determinanten wird die Methode rechnerisch sehr aufwändig. Die Anzahl der möglichen Determinanten in einem System steigt mit der Anzahl der Elektronen sehr stark an. Die Anzahl der Zustände kann durch den Binominalkoeffizienten $\binom{k}{n}$ berechnet werden, wobei k die Anzahl an Spinorbitalen und n die Anzahl an Elektronen ist. Die Verwendung aller Determinanten (*Full CI*) ist demnach nicht zur Behebung des Korrelationsproblems geeignet und wird hauptsächlich für Benchmarktests eingesetzt. Im Allgemeinen erfolgt eine Auswahl an besetzten und virtuellen

Orbitalen je nach Größe und Eigenschaften des Systems, so dass ein geeigneter Kompromiss zwischen Genauigkeit und rechnerischem Aufwand erzielt wird. Eine einfache Form der CI-Entwicklung ist die Wahl von Einfach- und Doppelanregungen:

$$\Psi_{SD} = C_0 \Phi_0 + \sum_{ia} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.22)$$

wobei Φ_0 der elektronische Grundzustand (Hartree-Fock-Konfiguration) ist und Φ_i^a und Φ_{ij}^{ab} Einfach- und Doppelanregungen von Φ_0 sind, bei denen besetzte Orbitale i, j durch unbesetzte Orbitale a, b ersetzt werden. Neben Einfach- und Doppelanregungen können auch beliebige weitere Anregungen in die Rechnung mit einbezogen werden.

Multikonfigurations SCF

Multikonfigurations-SCF (MCSCF) Methoden verwenden ebenso wie *Configuration Interaction* Methoden mehrere Determinanten zur Entwicklung der Wellenfunktion. Anders als bei CI-Methoden, erfolgt bei MCSCF-Methoden eine Optimierung der MO-Koeffizienten, also der Orbitale. Somit wird hauptsächlich die nicht-dynamische Korrelation berücksichtigt. Die Optimierung der Orbitale erfolgt ähnlich wie bei der HF-Methode, jedoch ist die elektronische Energie bei MCSCF-Methoden eine Funktion sowohl der CI-Koeffizienten als auch der MO-Koeffizienten, im Gegensatz zur CI-Methode^[42].

Ähnlich der CI-Methode erhält man die Wellenfunktion durch Linearkombination orthonormaler Konfigurationszustandsfunktionen ψ_λ , welche über die CI-Koeffizienten gewichtet werden und ihrerseits aus einer Linearkombination orthogonaler Molekülorbitale ϕ_λ bestehen:

$$\Psi = \sum_{\lambda}^M C_{\lambda} \psi_{\lambda} \quad (2.23)$$

$$\psi_{\lambda}(r, R) = \prod_i c_{\lambda i} \phi_{\lambda i}(r, R) \quad (2.24)$$

mit:

$$\sum_{\lambda} C_{\lambda}^2 = 1 \text{ und } \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.25)$$

Eine häufig angewendete Multikonfigurations-Methode ist die *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) Methode. Hierbei werden die Molekülorbitale in drei Arten unterteilt (vgl. Abb. 2.4): Die inaktiven Orbitale sind in allen Konfigurationszustandsfunktionen doppelt besetzt (*core*-Orbitale), die aktiven Valenz-Orbitale können Besetzungszahlen zwischen Null und Zwei annehmen. Zusätzlich existieren noch virtuelle Orbitale, deren Besetzungszahl stets Null ist. Elektronen in aktiven Orbitalen werden aktive Elektronen genannt. Die verschiedenen Zustände werden erzeugt, indem in den aktiven Orbitalen jede mögliche Anregung erzeugt wird^[44].

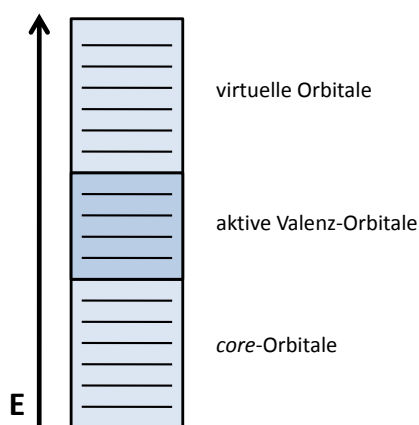


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Einteilung in verschiedenen Orbital-Typen bei einer CASSCF-Rechnung.

Vor einer CASSCF-Rechnung erfolgt die Auswahl des aktiven Raumes, also der aktiven Orbitale und Elektronen. Aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten bei dieser Auswahl ist zu beachten, dass MCSCF-Methoden im Allgemeinen keine objektiven Methoden sind und das Ergebnis von der Auswahl des aktiven Raumes abhängig ist. Ziel bei der Auswahl ist es eine Wellenfunktion zu erzeugen, die eine gleichmäßig gute Beschreibung der Potentialflächen in den Bereichen von Edukten, Produkten und Übergangszuständen der betrachteten Reaktion zulässt. Üblich ist die Wahl der Valenzelektronen als aktive Elektronen. Bei π -Systemen fällt die Wahl der aktiven Elektronen meist auf die π -Elektronen und die Wahl des aktiven Raumes auf die besetzten und unbesetzten π -Orbitale.

Die Anzahl an Konfigurationszustandsfunktionen des aktiven Raumes N_{CAS} ergibt sich aus der Weyl-Formel^[44,45]:

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{N+1} \binom{N+1}{\frac{n}{2}-S} \binom{N+1}{\frac{n}{2}+S+1} \quad (2.26)$$

mit: n der Anzahl der aktiven Elektronen, N der Anzahl aktiver Orbitale und S der Spinquantenzahl. Bei einem aktiven Raum von sechs Elektronen und sechs Orbitalen erhält man somit eine Gesamtzahl von 175 Konfigurationszustandsfunktionen.

2.3 Konische Durchdringungen

Im Fall, dass der Energieunterschied zwischen zwei elektronischen Zuständen eines molekularen Systems vergleichbar mit dem Energieunterschied zwischen Vibrationszuständen ist, tritt Resonanz zwischen elektronischen Übergängen und den Schwingungen im System auf^[46]. Infolge dessen darf die nicht-adiabatische Kopplung der elektronischen Zustände nicht vernachlässigt werden und die Born-Oppenheimer-Näherung versagt^[46,47,48]. Die starke Kopplung der elektronischen Zustände kann zur Durchschneidung der beteiligten Potentialhyperflächen führen, in deren Nähe strahlungslose Übergänge zwischen den Zuständen möglich sind.

Die Bedingungen für eine solche Entartung der Zustandsenergien lassen sich mathematisch leicht nachvollziehen: Für ein System, dessen Wellenfunktion $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ sich aus den Wellenfunktionen der elektronischen Zustände ϕ_1 und ϕ_2 zusammensetzt, liefert die Orthonormalitätsbedingung ein System von Säkulärgleichungen:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.27)$$

mit den Matrixelementen:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle \\ H_{22} &= \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\ H_{12} &= H_{21} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \end{aligned} \quad (2.28)$$

und \hat{H} dem Hamilton-Operator des Systems. Die Eigenwerte der Matrix in Gleichung (2.27) sind die Energien der beiden Zustände:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) - \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right] \\ E_2 &= \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) + \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

Für eine Entartung der Zustände muss der Wurzelterm in den Ausdrücken für die Energie verschwinden. Dies ist nur möglich, wenn die Bedingungen

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} \\ H_{12} &= H_{21} = 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

erfüllt sind. Die Entartungsbedingungen erfordern mindestens zwei voneinander unabhängige Freiheitsgrade X_1 und X_2 im Molekül, für die sich die Bedingung erfüllende Werte finden lassen. Diese zwei Freiheitsgrade definieren den Verzweigungsraum (*branching space*) an Entartungspunkten. In einer adiabatischen Basis sind die Vektoren X_1 und X_2 gegeben durch:

$$X_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial q} \quad (2.31)$$

$$X_2 = \langle c_1^t | \frac{\partial H}{\partial q} | c_2 \rangle \quad (2.32)$$

Dabei ist X_1 der nicht-adiabatische Kopplungsvektor zwischen den beiden Zuständen, der Vektor X_2 beschreibt die Mischung der beiden elektronischen Zustände, welche an einer Durchdringung von Potentialflächen am größten ist. Im Idealfall besitzt der Verzweigungsraum die Form eines Doppelkegels, wovon der Name konische Durchdringung (*conical intersection*) abgeleitet ist, und stellt einen effektiven Reaktionstrichter (*funnel*) ähnlich eines Flaschenhalses dar^[46].

Eine Bewegung entlang der Vektoren X_1 und X_2 hebt die Entartung der Zustände auf. Dagegen bleibt bei einer Bewegung entlang der übrigen Freiheitsgrade des Systems die Entartung erhalten. Man erhält einen Durchdringungsraum (*intersection seam*), der orthogonal zum Verzweigungsraum ist und in einem System mit $n = 3N - 6$ Freiheitsgraden eine Hyperlinie der Dimension $n - 2$ darstellt^[47,49]. Jeder Punkt der Hyperlinie ist für sich eine konische Durchdringung, wobei sich die Form des Doppelkegels entlang der Hyperlinie ändert.

Die für die Photochemie eines Systems wichtigen Punkte des Durchdringungsraumes befinden sich dort, wo die Hyperlinie sich mit der Reaktionskoordinate schneidet.^[50] Die Topologie der konischen Durchdringung an einer solchen Kreuzung ist ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion.

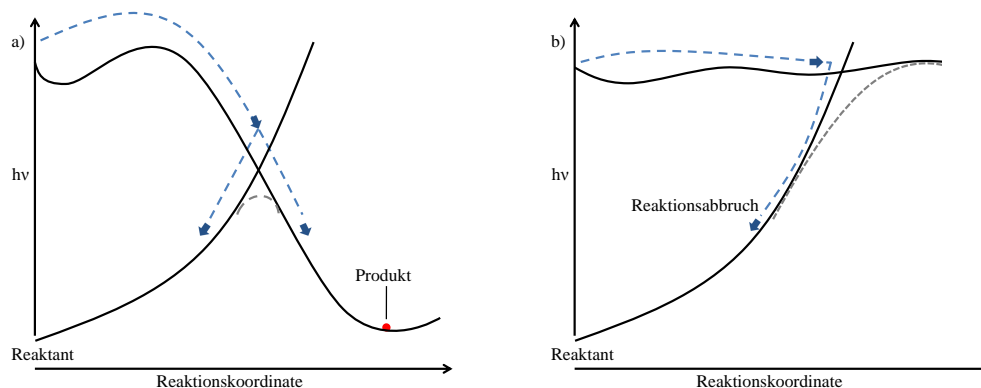


Abbildung 2.5: Beispiele für unterschiedliche Topologien einer konischen Durchdringung. a) zeigt einen spitzen Doppelkegel (*peaked*), b) zeigt einen geneigten Kegel (*tilted*), der zu einem Reaktionsabbruch führt.

Abbildung 2.5 zeigt mögliche Topologien für konische Durchdringungen. In Abbildung 2.5a) läuft der Doppelkegel spitz zu (*peaked*), wodurch an der Spitze des Kegels eine Reaktion sowohl zum Produkt, als auch zurück zum Reaktanten ermöglicht wird. Dabei ist oftmals entscheidend, von welcher Richtung aus die konische Durchdringung erreicht wird. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 2.5b) ein geneigter Kegel (*tilted*) dargestellt. Eine geneigte Topologie des Verzweigungsraums führt im Allgemeinen zu einem Abbruch der Photoreaktion zurück zum Reaktanten, da dieser Weg energetisch günstiger ist^[49].

Abbildung 2.6 zeigt mögliche Verläufe einer Photoreaktion durch einen spitzen Doppelkegel. Der Unterschied zwischen den Fällen a) und b) ist die Topologie des angeregten Zustandes. Während in a) die Reaktionskoordinate im angeregten Zustand eine energetische Barriere entlang der Reaktionskoordinate aufweist, welche überwunden werden muss, fehlt diese Barriere in b). Das Fehlen einer energetischen Barriere beschleunigt die Reaktion und es kann zu einer ultraschnellen Reaktion kommen.

Die Existenz konischer Durchdringungen wurde schon in den 1960/1970er Jahren angenommen^[51,52]. Anfangs ging man jedoch davon aus, dass konische Durchdringungen nur in Ausnahmefällen vorliegen oder durch eine extrem hohe energetische Lage nicht erreichbar sind^[49]. Durch die Entwicklung moderner *ab initio* Methoden konnte jedoch

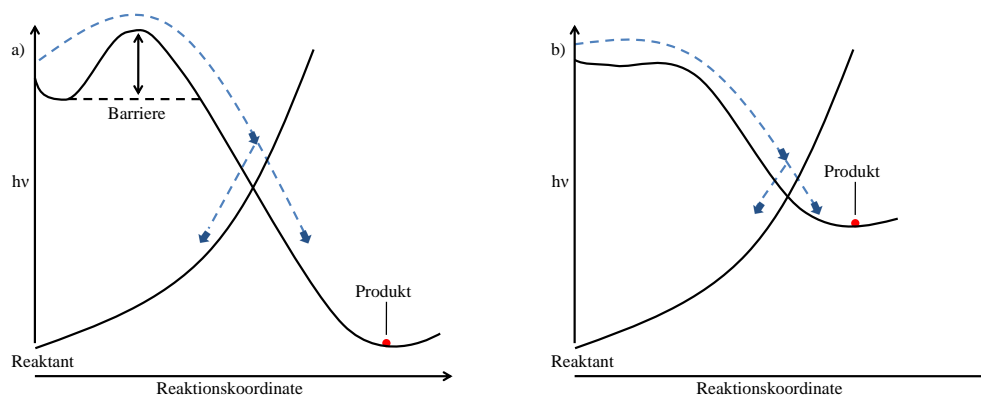


Abbildung 2.6: Beispiele für den Verlauf einer erfolgreichen Photoreaktion. a) zeigt einen Verlauf mit energetischer Barriere im angeregten Zustand, b) einen Verlauf ohne energetische Barriere im angeregten Zustand.

bewiesen werden, dass sie eher die Regel als die Ausnahme darstellen. Zur Auffindung konischer Durchdringungen ist generell jede quantenmechanische Methode geeignet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Topologien der Potentialhyperflächen und somit auch des Verzweigungsraumes stark vom gewählten Theorielevel (quantenmechanische Methode, Basissatz) abhängig sind^[49]. Eine geeignete Wahl der Methode ist also zur realistischen Darstellung der relativen Energie und Geometrie unerlässlich.

2.4 Dynamik auf Born-Oppenheimer Oberflächen

Die Durchführung von *ab initio* Molekulardynamik in angeregten Zuständen zur Untersuchung von Photosystemen erfordert nicht nur eine genaue Beschreibung des angeregten Zustandes, sondern auch die des Grundzustandes. Hierzu ist der Einsatz quantenmechanischer Methoden unumgänglich, die im Allgemeinen durch zwei verschiedene Ansätze Anwendung finden: wellenpaket-basierte und semiklassische Methoden.

Bei der Anwendung wellenpaket-basierter Methoden werden die vollständigen elektronischen Potentialhyperflächen und die Kopplungsterme vor der Berechnung der Dynamik ermittelt. Es erfolgt anschließend eine Entwicklung der Kernwellenfunktion auf den elektronischen Potentialflächen. Es wird also eine quantenmechanische Beschreibung der Kerne angewendet. Wellenpaketdynamik eignet sich für Photoreaktionen aufgrund der hohen Genauigkeit bei der Beschreibung von konischen Durchdringungen und Zustands-

übergängen. Durch die Tatsache, dass die gesamte Potentialhyperfläche bekannt sein muss, sind wellenpaket-basierte Methoden sehr rechenaufwändig und nur für kleine Systeme mit wenig Freiheitsgraden praktikabel^[53,54].

Die Untersuchung von komplexen Systemen kann mithilfe von semiklassischen Methoden erfolgen. Im Gegensatz zu wellenpaket-basierten Methoden erfolgt die Beschreibung der Kernbewegung durch die Lösung der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen^[23] und ist somit rein klassisch. Zur Berücksichtigung der elektronischen Zustände werden die auf die Kerne wirkenden Kräfte mit quantenmechanischen Methoden zur Bestimmung der Elektronenstruktur berechnet. Bei diesem Ansatz wird jedoch nur der Teil der Potentialhyperfläche berechnet, der für den nächsten Schritt nötig ist, die Potentialhyperfläche wird also nur punktuell *on-the-fly*, also im Laufe der Simulation, berechnet.

Bei semiklassischen Ansätzen wird ein Ensemble von Trajektorien berechnet, wobei jede Trajektorie sich, mit Ausnahme instantaner Übergänge, auf einer einzelnen Potentialhyperfläche befindet. Die Ermittlung von Zustandsübergängen (*surface hops*) bei semiklassischen Methoden erfolgt in jedem Schritt der Simulation mithilfe von speziellen Algorithmen, sogenannten Surface Hopping Algorithmen, auf die in Kapitel 2.5 näher eingegangen wird. Anfangsbedingungen für semiklassische Dynamik werden häufig durch eine Verteilung im elektronischen Grundzustand erzeugt und mit Beginn der Dynamik auf den angeregten Zustand projiziert (siehe Kapitel 3.1)^[53].

2.5 Surface Hopping

Bei einer Wellenpaketdynamik können Übergänge zwischen verschiedenen Potentialflächen in der Nähe konischer Durchdringungen sehr genau beschrieben werden. Im Gegensatz dazu muss bei semiklassischer Dynamik die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zu jedem Zeitschritt neu berechnet werden. Hierfür stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung.

2.5.1 Vektorrotation

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Übergängen bei der Berechnung mit MCSCF-Methoden ist die Vektorrotation^[55]. Sie basiert auf der relativen Änderung der CI-Vektoren der beteiligten Zustände, welche die CI-Koeffizienten der SCF-Zustände enthalten, während der Dynamik.

$$ivec_{S_0}^t = \begin{pmatrix} C_1^{S_0} \\ C_2^{S_0} \\ C_3^{S_0} \\ \dots \\ C_n^{S_0} \end{pmatrix}, ivec_{S_1}^t = \begin{pmatrix} C_1^{S_1} \\ C_2^{S_1} \\ C_3^{S_1} \\ \dots \\ C_n^{S_1} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Die CI-Vektoren zweier Zustände sind orthonormalisiert. Es gilt:

$$ivec_i^t \cdot ivec_j^t = \delta_{ij} \quad (2.34)$$

Zur Bestimmung des Überganges wird das Skalarprodukt der CI-Vektoren eines Zustandes der Zeitschritte t und δt gebildet und mit einem vorher festgelegten Grenzwert verglichen. Überschreitet das Skalarprodukt den Grenzwert, erfolgt ein Übergang.

Solange die Energiedifferenzen zwischen beteiligten Potentialflächen ausreichend groß sind, finden in zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten nur geringfügige Änderungen der Wellenfunktion statt, und die CI-Vektoren ändern sich nur minimal. In unmittelbarer Nähe einer konischen Durchdringung findet jedoch eine signifikante Änderung der Wellenfunktion und somit der CI-Vektoren statt. Wird eine solche Änderung registriert, findet ein Zustandsübergang statt. Die Vektorrotation ist zwar eine sehr einfache und

zeitsparende Methode, sie hat aber den Nachteil, dass nur Zustandsübergänge in unmittelbarer Nähe einer konischen Durchdringung erfasst werden.

2.5.2 Fewest switches Algorithmus

Einen komplexeren Ansatz benutzt der Algorithmus von Tully^[56,57,58,59] (Tully's *fewest switches*, TFS). Hierbei wird zu jedem Zeitschritt eine Übergangswahrscheinlichkeit P_{ki} berechnet, welche die nicht-adiabatische Kopplung der beteiligten Zustände berücksichtigt.

In der semiklassischen Dynamik wird die zeitabhängige elektronische Wellenfunktion in der Basis von adiabatischen Born-Oppenheimer-Zuständen $\phi_j(r, R(t))$ dargestellt:

$$\Psi(r, R, t) = \sum_k c_k(t) \phi_j(r, R(t)) \quad (2.35)$$

Die Born-Oppenheimer-Zustände sind parametrisch von der klassischen Trajektorie der Kerne abhängig, die durch die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen erhalten wird. Die komplexen Expansionskoeffizienten $c_j(t)$ werden entlang der klassischen Trajektorie durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berechnet:

$$i\hbar \frac{dc_k(t)}{dt} = E_k(R(t))c_k(t) - i\hbar \sum_i \langle \phi_k(r, R(t)) | \frac{\partial \phi_i(r, R(t))}{\partial t} \rangle c_i(t) \quad (2.36)$$

mit der Energie E_k des elektronischen Zustandes k . Die Summanden auf der rechten Seite der Gleichung entsprechen der nicht-adiabatischen Kopplung D_{ki} zwischen den beiden Zuständen k und i :

$$D_{ki}(R(t)) = \langle \phi_k(r, R(t)) | \frac{\partial \phi_i(r, R(t))}{\partial t} \rangle \quad (2.37)$$

Wenn die nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren direkt *on-the-fly* berechnet werden können, ist es möglich D_{ki} als Skalarprodukt der nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren d_{ki} und der Kerngeschwindigkeit $\frac{dR(t)}{dt}$ auszudrücken:

$$D_{ki}(R(t)) = d_{ki} \cdot \frac{dR(t)}{dt} \quad (2.38)$$

wobei die nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren d_{ki} definiert sind durch:

$$d_{ki}(R(t)) = \langle \phi_k(r, R(t)) | \nabla_R \phi_i(r, R(t)) \rangle \quad (2.39)$$

Die nicht-adiabatische Kopplung wird bei der TFS-Methode benötigt um die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen elektronischen Zuständen zu berechnen, die die Häufigkeit von Übergängen zwischen den adiabatischen Potentialhyperflächen bestimmt. Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{ki} für eine Trajektorie im Zustand k mit dem Zeitschritt δt ist gegeben durch:

$$P_{ki} = -2\delta t \frac{\text{Re}(c_k^*(t)c_i(t)D_{ki}(R(t)))}{|c_k(t)|^2} \quad (2.40)$$

Bei der Photoreaktion von PSB3 werden Übergänge von S_1 nach S_0 , sowie Übergänge von S_0 nach S_1 berücksichtigt. Zustandsübergänge finden aber nicht beim Erreichen einer festgelegten Übergangswahrscheinlichkeit statt. Die Bestimmung eines Überganges erfolgt durch den Vergleich der berechneten Übergangswahrscheinlichkeit P_{ki} mit einer Zufallszahl $\xi \in [0, 1]$. Demnach finden Übergänge von S_1 nach S_0 statt, wenn gilt:

$$P_{10} = -2\delta t \frac{\text{Re}[c_1^*(t)c_0(t)D_{10}(R(t))]}{|c_1(t)|^2} > \xi \quad (2.41)$$

Für den umgekehrten Fall von S_0 nach S_1 gilt:

$$P_{01} = -2\delta t \frac{\text{Re}[c_0^*(t)c_1(t)D_{01}(R(t))]}{|c_0(t)|^2} > \xi \quad (2.42)$$

Wird ein Übergang von S_1 nach S_0 ermittelt, erfolgt die Integration der Trajektorie auf S_0 und umgekehrt. Damit die Gesamtenergie des Systems trotz des Energieunterschiedes der Zustände konstant gehalten wird, werden die Kerngeschwindigkeiten skaliert. Die Skalierung erfolgt im Allgemeinen (so auch in dieser Arbeit) entlang der nicht-adiabatischen Kopplungsvektoren d_{ki} , indem die Richtung mit der größten Überlappung mit dem Geschwindigkeitsvektor gewählt wird^[60].

Der TFS-Algorithmus ist eine der am häufigsten angewendeten Methoden zur Bestimmung von Zustandsübergängen in nicht-adiabatischen Simulationen von komplexen Systemen. Neben einer hohen Effektivität ist auch die Einsatzmöglichkeit bei der *on-the-fly* Berechnung von Trajektorien ein wichtiger Grund. Dadurch ist es möglich die Methode auch bei komplexeren Systemen mit einer großen Anzahl von Elektronen anzuwenden. Rechnerische Vorzüge kommen im Besonderen zu Tage, wenn die verwendete

MCSCF-Methode auf eine geringe Anzahl an Zuständen begrenzt wird^[61]. Dieser Vorteil wird jedoch mit steigender Zahl an Zuständen verringert. Im Gegensatz zu anderen Verfahren zur Bestimmung von Übergängen zwischen elektronischen Zuständen, können Übergänge mit Hilfe der TFS-Methode nicht nur in unmittelbarer Nähe konischer Durchdringungen ermittelt werden. Es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit für Übergänge bei größeren Energiedifferenzen der beteiligten Zustände. Zusätzlich ist es möglich, multiple Rücksprünge zu beobachten. Hierzu ist aber besonders bei sehr effektiven Systemen mit einem steilen Verlauf der konischen Durchdringung wie dem PSB3 ein sehr kleiner Zeitschritt notwendig.

2.6 Hybrid-Methoden

Quantenmechanische (QM) *ab initio* Methoden ermöglichen eine exakte Beschreibung elektronischer Zustände, die zur Untersuchung photochemischer Reaktionen über konische Durchdringungen notwendig ist. Obwohl der technische Fortschritt in den letzten Jahrzehnten zu einer erheblichen Steigerung der Rechenkapazität führte und somit die Berechnung größerer Systeme ermöglicht hat, ist die Erforschung von Umgebungseffekten in komplexen Systemen mit *ab initio* Methoden aufgrund des hohen Rechenaufwandes nicht durchführbar. Eine Alternative zu quantenchemischen Methoden bietet hier die Molekular Mechanik (MM)^[62]. Hierbei werden die Atome in der Regel als starre, geladene Kugeln behandelt. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden meist durch einfache harmonische Potentiale dargestellt, die Bindungen, Winkeldeformationen und Torsionen beschreiben. Einfache Coulomb- und Lenard-Jones-Potentiale beschreiben die nicht-bindenden elektrostatischen und van-der-Waals Wechselwirkungen, die auf der Ladung der Atome basieren. Mithilfe von MM-Methoden lassen sich große Systeme mit mehreren tausend Atomen berechnen. Nachteilig ist dabei jedoch die fehlende Beschreibung chemischer Reaktionen, bei denen Bindungen gebrochen oder gebildet werden oder die Beschreibung elektronisch angeregter Zustände.

Zur Untersuchung der Reaktivität großer molekularer Systeme, wie beispielsweise Enzymreaktionen und Umgebungseffekten (z. B. in Lösung) wurden unterschiedliche neue Methoden entwickelt. Ein oft verwendeter Ansatz ist dabei die Unterteilung des Systems in Teilsysteme^[63]. Es wird dann ein kleiner Teil des Systems, welcher die reaktiven Atome enthält, auf QM-Niveau behandelt, während die restlichen Atome auf MM-Niveau

behandelt werden. Dieser Ansatz wird im Allgemeinen als QM/MM bezeichnet. Die Unterteilung des Systems in Teilsysteme führt jedoch zur Bildung einer Grenzregion, deren Beschreibung oft die Quelle signifikanter Fehler darstellt und somit einen wesentlichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ausübt^[64]. Trotz dieser Schwierigkeiten ist die QM/MM-Methode ein vielversprechender Ansatz. Neben QM/MM-Verfahren existieren weitere Methoden wie z. B. *empirical valence bond* (EVB)^[65], die als Hybridmethoden zur Untersuchung komplexer Systeme entwickelt wurden, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

2.6.1 Unterteilung in Teilsysteme

Die Unterteilung in Teilsysteme bei QM/MM-Methoden ist auf vielfältige Weise möglich. Die ONIOM-Methode von Morokuma *et al.*^[66,67,68,69] geht von einem Drei-Schichten-Modell aus. Die innere Schicht wird dabei auf einem hohen QM-Level behandelt, die äußere Schicht wird auf MM-Level behandelt. Zwischen den beiden Schichten befindet sich eine Schicht, die auf einem niedrigen QM-Level behandelt wird und zur genaueren Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen QM- und MM-Schicht dient. Der im Programmpaket COBRAMM (*Computations at Bologna Relating Ab-initio and Molecular Mechanics Methods*)^[70] verwendete Ansatz bedient sich einer anderen Vorgehensweise. Das Gesamtsystem wird hierbei in bis zu drei Teilsysteme unterteilt (siehe Abb. 2.7):

- High: QM-Level
- Medium: MM-Level
- Low: feste Atompositionen

Bei der Verwendung eines geeigneten Kraftfeldes und elektrostatischer Einbettung der Teilsysteme erlaubt diese Einteilung eine verbesserte und zuverlässigere Beschreibung bei der Optimierung des Systems und der Molekulardynamik-Phase der Berechnung. Neben der Einteilung in drei Teilsysteme sind auch alle weiteren Kombinationen der Theorielevel möglich. Neben der statischen Definition der Teilregionen im System ist zudem eine dynamische Einteilung durchführbar, bei der die QM-Region im Laufe der Simulation neu definiert wird^[71].

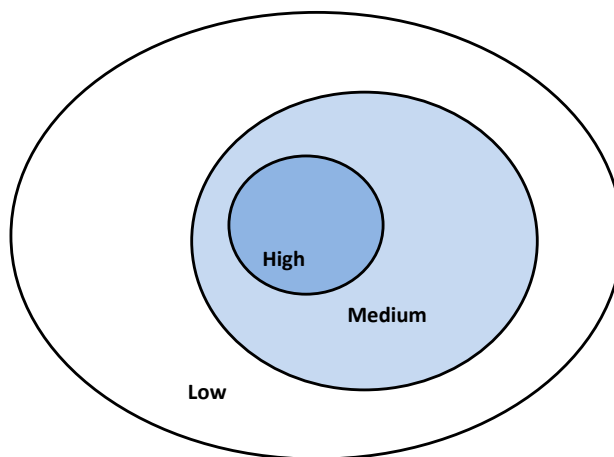


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Einteilung in die unterschiedlichen Teilsysteme bei einer QM/MM-Rechnung.

Die Einbettung der Systeme ineinander kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zu den gebräuchlichsten gehören neben der elektrostatischen Einbettung auch die mechanische und die polarisierte Einbettung^[72]. Die zu beschreibenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilsystemen sind im Wesentlichen elektrostatische und van-der-Waals Wechselwirkungen. Für letztere werden in der Regel Standardparameter für Lennard-Jones-Potentiale verwendet. Bei der elektrostatischen Einbettung erfolgt die Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen der MM-Region auf die QM-Region durch die Einbindung von Punktladungen in den Einelektronen-Hamilton-Operator. Analog erfolgt die Verwendung der quantenchemisch erhaltenen Punktladungen zur Beschreibung der Effekte auf die MM-Region.

2.6.2 Beschreibung der Grenzregion

Eine Anwendungsmöglichkeit für QM/MM-Methoden ist die Untersuchung von Lösungsmittelleffekten, wobei die Grenze der Teilsysteme meist zwischen gelöstem Molekül und den expliziten Solventmolekülen gezogen wird. Hierbei erfolgt keine Trennung von kovalenten Bindungen und es ist nicht notwendig besondere Annahmen für die Grenzregion zu machen. Bei vielen Systemen, z. B. bei Enzymen oder Proteinen, erfolgt aber durch die Einteilung des Gesamtsystems in unterschiedliche Regionen die Trennung einer oder mehrerer kovalenter Bindungen. Der Bindungsbruch führt zu einer unvollständigen

Valenz am quantenchemisch behandelten Atom. Es existieren mehrere Methoden zur Kompensation dieses Problems, die den Strategien von Link-Atomen oder modifizierten Orbitalen folgen.

Bei der Verwendung von Link-Atomen erfolgt die Absättigung der freien Valenz am QM-Atom durch den Einbau zusätzlicher Atome an der Grenze zur MM-Region um die quantenchemische Berechnung problemlos durchzuführen (siehe Abb. 2.8). Meist werden hierbei Wasserstoffatome verwendet, der Einbau anderer Atomarten ist ebenfalls möglich. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist, dass er weit verbreitet und somit für viele Anwendungen erprobt ist. Zudem ist eine Implementierung in Programmpakete einfach zu realisieren. Nachteilig ist, dass der Einbau zusätzlicher Atome in der QM-Region die Energie der Region und somit des Gesamtsystemes verfälschen kann. Zudem muss die Punktladungsverteilung für die MM-Rechnung modifiziert werden. Weiterhin ist zu beachten, dass der Einbau zusätzlicher Atome zu zusätzlichen Freiheitsgraden führt. Um diese zu kompensieren, wird die Position des Link-Atoms meist in Abhängigkeit der Position der QM- und MM-Atome definiert, so dass die drei Atome eine Linie bilden^[73,74,75].

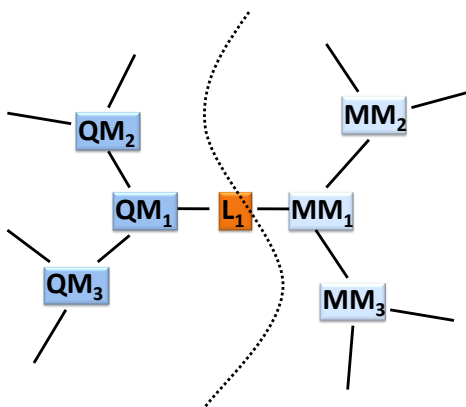


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Einbaus eines Linkatoms L_1 (orange) an der Grenzregion der Teilsysteme High (dunkelblau) und Medium (hellblau).

Werden modifizierte Orbitale zur Beschreibung der Grenzregion angewendet, erfolgt die Absättigung der freien Valenz am QM-Atom durch fixierte Hybridorbitale. Es werden dazu geeignete lokalisierte Orbitale definiert, die sowohl am QM- wie auch am MM-Atom fixiert werden können und aus der SCF-Optimierung entfernt werden. Hierzu sind eine

Reihe von Verfahren entwickelt worden^[76,77], die jedoch nicht routinemäßig angewendet werden können. Vor einer Rechnung ist die Ermittlung der Orbitale und deren Parametrisierung anhand von Modellsystemen notwendig, die für jedes System separat erfolgen muss und nicht übertragbar ist. Aufgrund der quantenchemischen Beschreibung der QM- und MM-Grenzatome versprechen diese Methoden jedoch eine bessere Beschreibung der Grenzregion.

2.6.3 QM/MM-Energie

Ein mögliches Schema einer QM/MM-Rechnung ist in Abb. 2.9 dargestellt. Nach dem Einlesen der Input-Dateien und der Startbedingungen des Gesamtsystems erfolgt die Zuordnung der Atome zu den Teilsystemen High, Medium und Low. Das Teilsystem Low dient dabei nur als eine Art Korsett, da es Atome enthält, deren Koordinaten während der Simulation ortsfest gehalten werden. Als nächster Schritt erfolgt eine *Single Point* Berechnung auf Niveau der Molekül-Mechanik, bei der die Kräfte und Energien der Medium-Region bestimmt werden. Anschließend erfolgt eine analoge Rechnung der High-Region auf MM-Niveau zur Bestimmung der MM-Energie. Die quantenchemische Energie und die Kräfte der High-Region werden dann mittels einer QM-Rechnung der Region ermittelt. Nach der Berechnung der totalen Energien und Kräfte erfolgt die Ermittlung der neuen Geometrie mit einem gewählten Algorithmus, z. B. *velocity-Verlet*^[78,79]. Dieser Ablauf wird bis zur gewünschten Simulationsdauer wiederholt.

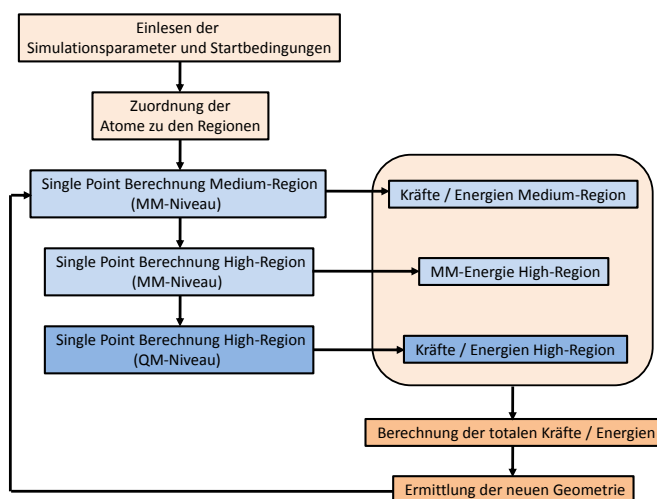


Abbildung 2.9: Schema einer QM/MM-Rechnung am Beispiel des Programmpakets COBRAMM.

Die Energie des Gesamtsystems $E_{System}^{QM/MM}$ ergibt sich schließlich aus der Differenz der einzeln berechneten Energien^[70]:

$$E_{System}^{QM/MM} = E_{High}^{QM} + E_{System}^{MM} - E_{High}^{MM} \quad (2.43)$$

Die MM-Energie der High-Region E_{High}^{MM} wird von der Summe der MM-Energie des Gesamtsystems E_{System}^{MM} und der QM-Energie der High-Region E_{High}^{QM} subtrahiert, da ansonsten die Energie der High-Region doppelt berechnet wäre. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass die Gesamtenergie direkt aus den auf QM- und MM-Niveau berechneten Energien der Teilsysteme berechnet werden kann.

Ein anderer Ansatz folgt einem additiven Schema^[80]. Dabei wird die Gesamtenergie des Systems aus der Summe der QM-Energie der High-Region, der MM-Energie der Medium-Region und der Kopplungsenergie der beiden Teilsysteme gebildet:

$$E_{System}^{QM/MM} = E_{High}^{QM} + E_{Medium}^{MM} + E_{System}^{QM-MM} \quad (2.44)$$

Die genaue Kopplungsenergie hängt dabei stark von dem untersuchten Gesamtsystem ab. Im Allgemeinen umfasst sie die Bindungsenergien sowie die elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen:

$$E^{QM-MM} = E_B^{QM-MM} + E_{el}^{QM-MM} + E_{vdW}^{QM-MM} \quad (2.45)$$

Trotz des größeren Aufwandes zur Bestimmung der genauen Kopplungsenergie, basiert die Mehrheit der QM/MM-Rechnungen auf dem additiven Ansatz, der häufig zur Simulation biomolekularer^[81,82,83] oder anorganischer Systeme^[84] verwendet wird.

3 Methoden

3.1 Sampling Methoden

Die Untersuchung der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von PSB3 erfordert ein geeignetes und ausreichend großes Ensemble an Trajektorien, um eine aussagekräftige statistische Auswertung durchzuführen. Die Ausgangszustände müssen dafür den Phasenraum repräsentativ darstellen. Eine häufig verwendete Vorgehensweise für Photoreaktionen ist, eine Verteilung von Molekülgeometrien im elektronischen Grundzustand zu erzeugen. Anschließend erfolgt eine Projektion der Verteilung auf die Potentialfläche des angeregten Zustandes. Aufgrund der Franck-Condon-Anregung bei der Photoisomerisierung ist diese Methode bei der Untersuchung von PSB3 sinnvoll, da während der Anregung keine Änderung der Konformation des Moleküls stattfindet. Selbstverständlich führt eine Repräsentation im Phasenraum des angeregten Zustandes aufgrund der unterschiedlichen Topographie der Potentialfläche im Vergleich zur Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes des PSB3 zu einer andersgearteten Verteilung.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Methoden zur Erzeugung von Startkonditionen angewendet. Für die Berechnung im Vakuum wurde neben einem quantenmechanischen Ansatz, dem Zero Point Energy Sampling, auch ein klassischer Ansatz, das thermische Sampling, angewendet. Aufgrund der unterschiedlichen Verteilung der Energien in den Normalmoden bei beiden Methoden sind signifikante Unterschiede bei der Dynamik von vornherein nicht auszuschließen.

3.1.1 Zero Point Energy Sampling

Der erste Schritt für das *Zero Point Energy* (Nullpunktschwingungsenergie, ZPE) Sampling ist eine Optimierung des Zielmoleküls im Grundzustand inklusive einer Frequenzanalyse. Dabei wird für die Optimierung die gleiche quantenmechanische Methode verwendet wie für die anschließende Dynamik. Die berechneten Normalmoden bilden dabei die Basis für das Sampling.

Es wird angenommen, dass jede Normalmode sich in ihrem Schwingungsgrundzustand befindet und eine zugewiesene Energie $E_i = E_i^{(0)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_i$ besitzt. Die Auslenkungen werden für jede Normalmode zufällig aus einer Gleichverteilung der Normalkoordinatenwerte bestimmt, für die die Energie $E_{pot,i}$ in harmonischer Näherung kleiner als $E_{pot,i}^{HA} = \frac{1}{2}\hbar\omega_i$ ist. Die zugehörige kinetische Energie $E_{kin,i} = E_i - E_{pot,i}$ wird zur Bestimmung der Startgeschwindigkeiten ermittelt. Die Richtung des Geschwindigkeitsvektors wird ebenfalls zufällig bestimmt. Die Koordinaten des Moleküls ergeben sich dann durch die Addition aller Auslenkungen zur Gleichgewichtsgeometrie. Die Addition der Geschwindigkeiten der Atome für jede einzelne Normalmode liefert die Gesamtgeschwindigkeiten für die Atome.

Für PSB3 ergibt sich mit diesem Ansatz eine Gesamtstartenergie von 80,9 kcal/mol für die 36 Freiheitsgrade im Molekül. Die Nullpunktschwingungsenergie der einzelnen Moden ist dabei natürlich proportional zur Frequenz der Mode. Während niedrig frequente Moden eine charakteristische Nullpunktschwingungsenergie von 0,2-0,6 kcal/mol aufweisen, besitzen die hoch frequenten Wasserstoff-Streckschwingungen eine Nullpunktschwingungsenergie, die mit ca. 5 kcal/mol ungefähr zehn mal so hoch ist. Aufgrund dessen erfolgt eine stärkere Anregung von höher frequenten Moden.

3.1.2 Thermisches Sampling

Ebenso wie beim ZPE Sampling besteht der erste Schritt für das thermische Sampling in einer Optimierung im Grundzustand einschließlich einer Frequenzanalyse. Auslenkungen und Geschwindigkeiten werden ebenfalls über die Auslenkung der Normalkoordinaten bestimmt. Der Unterschied zwischen beiden Methoden ist die Verteilung der Energie in die Normalmoden. Anstatt der Nullpunktschwingungsenergie einer Mode wird hier

jeder Mode die thermische Energie kT zugeteilt. Die resultierende Gesamtstartenergie liegt mit dieser Methode bei 21,6 kcal/mol für eine Temperatur von 300 K.

3.1.3 Startkonfigurationen für Rechnungen mit Lösungsmittel

Bei der Berechnung von Lösungsmittelleffekten mit expliziten Lösungsmittelmolekülen sollte das Sampling auch das Lösungsmittel mit einbeziehen. Eine allgemein übliche Methode um Koordinaten und dazugehörige Geschwindigkeiten größerer Systeme zu erhalten, ist die Simulation einer Gleichgewichtstrajektorie des Systems im Grundzustand. Hieraus werden Schnappschüsse als Startkonformationen für die *ab initio* MD verwendet^[85]. In dieser Arbeit wird der Lösungsmiteleinfluss für die beiden Lösungsmittel Wasser und Methanol in unterschiedlichen Systemen untersucht.

Die beiden Systeme für das Pentadienyliminium-Kation in Wasser und Methanol bestehen aus einem Molekül PSB3 in der Mitte einer Box, wobei der Abstand des PSB3 zu den Außenkanten der Box in jede Richtung auf 25 Å festgesetzt wurde, und die anschließend mit den entsprechenden Lösungsmittelmolekülen aufgefüllt wurde. Die daraus resultierende Box im Wasser-System hat die Kantenlängen $x = 58,95$ Å, $y = 56,61$ Å, $z = 62,33$ Å, im Methanol-System betragen die Kantenlängen $x = 58,38$ Å, $y = 56,27$ Å und $z = 61,68$ Å. Im System mit Wasser wurden 5560 Lösungsmittelmoleküle (TIP3P), im System mit Methanol 2444 Lösungsmittelmoleküle hinzugefügt. Es erfolgte zunächst eine Minimierung des Systems in zwei Schritten, wobei im ersten Schritt nur das Lösungsmittel minimiert wurde, im zweiten Schritt das gesamte System. Anschließend wurde das System mit einer Langevin-Dynamik mit einer Kollisionsfrequenz von 2 ps^{-1} über einen Zeitraum von 100 ps mit einem Zeitschritt von 1 fs auf 300 K aufgeheizt. Als Starttemperatur wurden 5 K festgelegt. Die Equilibrierung erfolgte zunächst über einen Zeitraum von 100 ps bei konstantem Volumen und gleichbleibendem Zeitschritt und im Anschluss über weitere 100 ps bei konstantem Druck. Für die Lösungsmittel wurde das Kraftfeld von Duan *et al.*^[86,87] verwendet, für das Pentadienyliminium-Kation wurde das *general Amber force field* (GAFF)^[88] verwendet.

Aus den equilibrierten Systemen wurden Cluster ausgeschnitten, wobei PSB3 sich im Zentrum des Clusters befindet. Im System mit Wasser enthält der Cluster 2000 Lösungsmittelmoleküle, im Methanolsystem 1500 Lösungsmittelmoleküle. In beiden Fällen

wurden bei der Simulation die äußeren Lösungsmittelmoleküle ortsfest gehalten. Jeweils 750 Moleküle im Inneren sind frei beweglich. Die MD-Simulation beider Cluster erfolgte mit einem Zeitschritt von 0,1 fs bei 300 K. Die Koordinaten des Systems mit den entsprechenden Geschwindigkeiten wurden alle 0,5 ps als Startkonfigurationen verwendet.

3.2 Anregung von Schwingungsmoden

Zur Untersuchung des Einflusses der H-Torsion auf die Photoisomerisierung von PSB3 in Gasphase wurden zwei der 36 Normalmoden, die die H-Torsion beeinflussen, während des Samplings angeregt. Die beteiligten Schwingungsmoden, die *hydrogen out of plane* (HOOP) Moden, liegen bei 1000 und 1066 cm^{-1} mit Nullpunktschwingungsenergien von 1,43 und 1,52 kcal/mol. In mehreren Ensembles wurden beide Moden mit einem Vielfachen der Nullpunktschwingungsenergie angeregt, welches variiert wurde.

Beim ZPE Sampling wurde bei beiden Moden die Energie um ein bzw. zwei Quanten erhöht, so dass gilt: $E_{exc} = 2nE_{ZPE}$ mit $n = 1; 2$. Beim thermischen Sampling wurde die Energie mittels Erhöhung der Temperatur der Moden skaliert, so dass gilt: $E_{exc} = 2nE_{ZPE}$ mit $n = 0,25; 1; 2; 3$.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Ensembles für die Untersuchung der Photoreaktion des PSB3 in Gasphase.

Tabelle 3.1: Übersicht der Ensembles in Gasphase mit Kurzbezeichnung und Angabe der Anregungsenergie der HOOP-Moden.

Samplingmethode	Anregungsenergie der HOOP-Moden [n]	Kurzbezeichnung
ZPE Sampling	0	ZPE-GZ
ZPE Sampling	1	ZPE-A1
ZPE Sampling	2	ZPE-A2
thermisches Sampling	0	TH-GZ
thermisches Sampling	0,25	TH-A0,25
thermisches Sampling	1	TH-A1
thermisches Sampling	2	TH-A2
thermisches Sampling	3	TH-A3

3.3 Durchführung der Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit der CASSCF-Methode durchgeführt unter Verwendung eines aktiven Raumes von 6 Elektronen in den 6 π -Orbitalen des Pentadienyliminium-Kations und dem 6-31G*-Basissatz. Zur Geometrieoptimierung, Frequenzanalyse und Durchführung des Zero Point Energy Sampling, wurde das Programmpaket Gaussian 03^[89] verwendet. Für das klassische Sampling wurde ein eigenes Programm verwendet, die Simulation von Gleichgewichtstrajektorien für PSB3 in Lösungsmittelumgebung wurde mit dem Programmpaket Amber 11^[90] durchgeführt.

Trajektorien wurden im ersten elektronisch angeregten Zustand gestartet und mit dem *velocity*-Verlet^[78,79] Algorithmus integriert. Die Berechnung von Trajektorien im angeregten Zustand wurde mit dem Programmpaket COBRAMM^[70] durchgeführt. CASSCF-Gradienten und die Korrektur der zustandsgewichteten Gradienten wurden mit dem Programmpaket MOLPRO^[91] unter Verwendung der CPMSCF-Routine^[92,93] durchgeführt. Die Entwicklung der Trajektorien in den Zuständen erfolgte auf zustandsgewichteten Potentialflächen mit einer gleichmäßigen Wichtung der ersten beiden Zustände.

Zustandsübergänge zwischen den Zuständen S_1 und S_0 wurden mithilfe des Algorithmus von Tully ermittelt^[57,58]. Nach dem Zustandsübergang wurde ab einer Energiedifferenz von 40 kcal/mol zwischen beiden Zuständen die Zustandswichtung ausgeschaltet und *Single State* Gradienten wurden berechnet. Diese Methode verhindert die starke Einwirkung von doppelt angeregten Determinanten. Nach dem Zustandsübergang beeinflussen nämlich Doppelanregungen die Wellenfunktion von S_1 und führen zu Konvergenzproblemen durch Orbitalrotation und dem Wechsel von S_1 und S_2 in den MCSCF-Iterationen. Es kommt dadurch zu Diskontinuitäten bei der Berechnung der Potentialfläche und eine einwandfreie Dynamik ist nicht durchführbar. Der hier angewendete Wechsel von einer zustandsgewichteten zu einer *Single State* Beschreibung verhindert ein solches Verhalten. Er ist legitim, da zum Zeitpunkt des Wechsels eine Entscheidung zum Photoprodukt schon stattgefunden hat und somit kein Einfluss auf die Quantenausbeute ausgeübt wird. Hinzu kommt, dass die resultierenden Unterschiede in den Kräftevektoren verschwindend

klein sind und die zu erwartenden Auswirkungen auf die Dynamik somit gering sind.

3.3.1 Gasphase

Die Trajektorien in der Gasphase wurden frühestens nach einer Schwingungsperiode um den Gleichgewichtswert der C-Torsion von 0° bzw. 180° für *cis*- und *trans*-Produkt (typischerweise innerhalb von 30 fs nach dem Zustandsübergang) oder spätestens nach einer Simulationsdauer von 400 fs beendet.

3.3.2 Lösungsmittel

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien zwischen PSB3 und dem Lösungsmittel wurde eine elektrostatische Einbettung verwendet. Dabei wirken die Atome der beweglichen Lösungsmittelmoleküle als Punktladungen auf die Wellenfunktion des PSB3. Ebenso werden bei der Berechnung der MM-Energie für die Wechselwirkung des PSB3 auf die Lösungsmittelmoleküle die Atome des PSB3 als Punktladungen angesehen. Kurzreichweitige Wechselwirkungen werden bis zu einem Cutoff-Radius von 15 Å berücksichtigt.

Die Trajektorien in Lösung wurden nach mindestens einer Schwingungsperiode um die Gleichgewichtswerte der C-Torsion für *cis*- und *trans*-Produkt oder spätestens nach einer Simulationsdauer von 500 fs beendet. Die längere Simulationsdauer wurde aufgrund der zu erwarteten längeren Reaktionszeit gewählt.

Wasser

Die Berechnung von Trajektorien von PSB3 in Wasser erfolgt mit einem Cluster von PSB3, welches von 2000 Wassermolekülen umgeben ist. Von den Wassermolekülen sind 333 Moleküle frei beweglich, die restlichen werden ortsstabil gehalten. Hieraus resultieren 999 Punktladungen, die auf die Wellenfunktion des PSB3 einwirken. Die Beschränkung auf die 999 Punktladungen erfolgte aufgrund einer Limitierung in der verwendeten Version des quantenchemischen Programmpaketes.

Methanol

Die Simulation von PSB3 in Methanol erfolgte in einem Cluster mit 1500 Methanolmolekülen. Davon waren 166 Moleküle frei beweglich, die restlichen wurden ortsstabil gehalten. Es ergeben sich somit 996 Punktladungen, die auf die Wellenfunktion des PSB3 einwirken, eine vergleichbare Anzahl wie in Wasser.

Zusätzlich wurde ein Ensemble von Trajektorien berechnet, bei denen die Ladungen der Atome der Methanolmoleküle bei der Berechnung der Wellenfunktion des Pentadienyliminium-Kations gleich Null gesetzt wurden. Alle übrigen Parameter der Dynamik wurden beibehalten.

3.4 Statistik

Zur Auswertung der Ergebnisse wurden statistische Werte ermittelt. Mittelwerte einer Verteilung mit N Werten wurden als arithmetisches Mittel berechnet nach:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (3.1)$$

Die Berechnung der Standardabweichung erfolgte nach:

$$\sigma = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.2)$$

Aufgrund der breiten Verteilungen einiger Werte und der dadurch sehr großen Werte für die Standardabweichung wurden z. B. bei den Reaktionszeiten Vertrauensintervalle u definiert:

$$u = t \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (3.3)$$

Dabei wurde dem Prinzip der Studentschen t-Verteilung^[94,95] gefolgt. Basierend auf einer Anzahl von ca. 300 Trajektorien pro Ensemble, wurde der Studentsche t-Faktor gleich zwei gesetzt. Dadurch resultiert ein Vertrauensintervall, welches ca. 95 % der Werte enthält.

Zur Beurteilung der Effektivität einer Reaktion wird die Quantenausbeute berechnet. Dabei gilt, dass die Effektivität der Reaktion mit steigenden Werten der Quantenausbeute zunimmt. Die Quantenausbeute photochemischer Prozesse ist definiert durch:

$$\phi = \frac{\text{Anzahl der Ereignisse}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}} \quad (3.4)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Photoisomerisierung des Pentadieniminium-Kations ist die Quantenausbeute als prozentualer Anteil der Trajektorien mit *trans*-Produkt von der Gesamtzahl der Trajektorien eines Ensembles definiert.

4 Ergebnisse

4.1 Vergleich der Startstrukturen

4.1.1 Vergleich ZPE und thermisches Sampling

Zur Untersuchung des Einflusses der beiden unterschiedlichen Sampling Methoden auf die Verteilung der Strukturen im Grundzustand wurden mit beiden Methoden 10 000 Startkonformationen (Molekülgeometrien und Geschwindigkeiten) erzeugt und die Verteilungen der Diederwinkel und Bindungslängen in den beiden Ensembles miteinander verglichen. Auf die gleiche Weise wurde auch der Einfluss der Anregung der *hydrogen out of plane* Moden auf die Verteilungen der Diederwinkel und Bindungslängen untersucht.

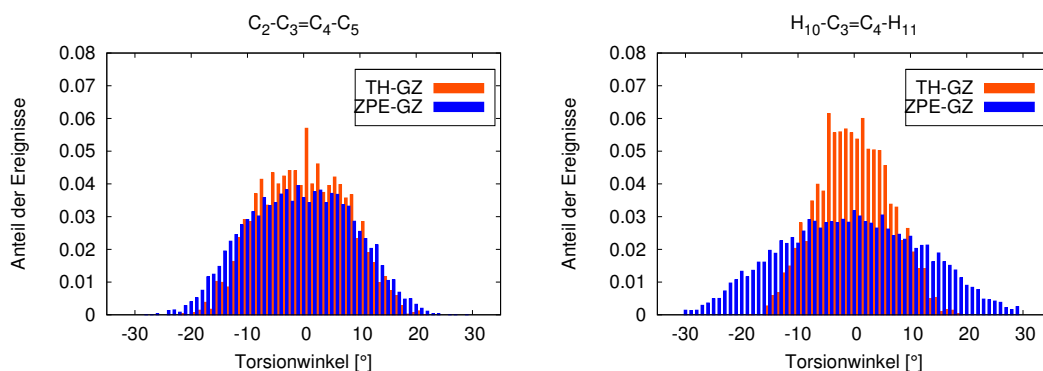


Abbildung 4.1: Vergleich der Diederwinkelverteilungen im ZPE Sampling (orange) und thermischen Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).

Der Vergleich der mit ZPE Sampling erzeugten Strukturen im Grundzustand mit denen mit thermischem Sampling erzeugten bei 300 K zeigt, dass die C-Torsion (Abb. 4.1 links) weitgehend unabhängig von der Samplingmethode ist. Die C-Torsion wird hauptsächlich durch eine Normalmode bei $321,42\text{ cm}^{-1}$ mit einer Nullpunktschwingungsenergie von

0,46 kcal/mol angeregt. Obwohl die Nullpunktschwingungsenergie der Mode geringer ist als die klassische Energie $E_i = kT = 0,6$ kcal/mol, ist die Verteilung der $C_2-C_3=C_4-C_5$ -Diederwinkel geringfügig breiter als die Verteilung, die durch thermisches Sampling erhalten wird. Diese Beobachtung ist auf eine Normalmode bei $771,89\text{ cm}^{-1}$ ($E_{ZPE} = 1,1$ kcal/mol) zurückzuführen, die ebenfalls die C-Torsion beinhaltet.

Im Gegensatz dazu wird die Verteilung der $H_{10}-C_3=C_4-H_{11}$ -Diederwinkel (Abb. 4.1 rechts) eindeutig durch die Sampling-Methode beeinflusst. Die H-Torsion wird vorwiegend von zwei Normalmoden bei 1000 cm^{-1} und 1066 cm^{-1} beeinflusst, deren Nullpunktschwingungsenergien bei 1,43 kcal/mol und 1,52 kcal/mol liegen und somit annähernd dreimal so hoch sind wie die thermische Energie. Aufgrund dessen ist die Verteilung beim ZPE-Sampling signifikant breiter als die des entsprechenden thermischen Ensembles. Die Verteilungen der C-C- und C-N-Bindungslängen werden durch die Sampling-Methode nicht stark beeinflusst.

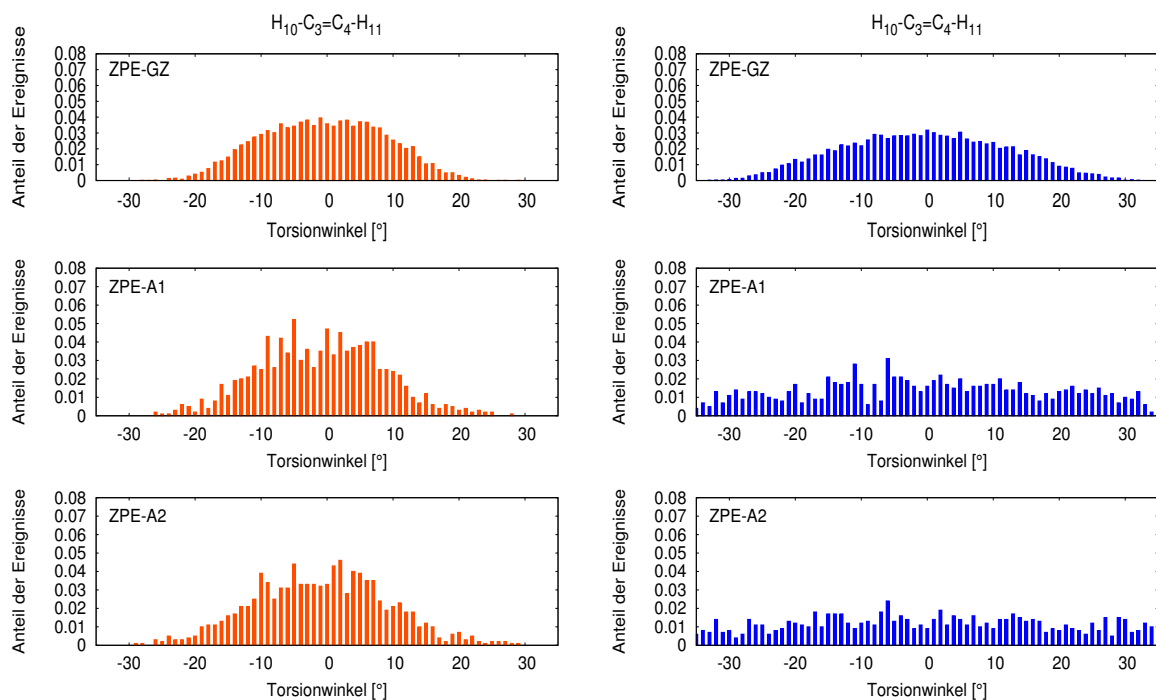


Abbildung 4.2: Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen bei verschiedenen Anregung der HOOP-Moden für die C-Torsion (links, orange) und H-Torsion (rechts, blau) beim ZPE Sampling.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die normierten Verteilungen von C- und H-Torsion bei unterschiedlich starken Anregung der HOOP-Moden bei beiden Samplingmethoden. Bei Anregung der H-Torsion beim ZPE Sampling (Abb. 4.2) wird die C-Torsion nur

marginal beeinflusst. Die Verteilung der H-Torsion hingegen wird erwartungsgemäß durch die Anregung stark verbreitert, so dass bei einer Anregung mit zwei Quanten in jeder Mode eine nahezu gleichmäßige Verteilung im Bereich von -35° bis 35° erhalten wird.

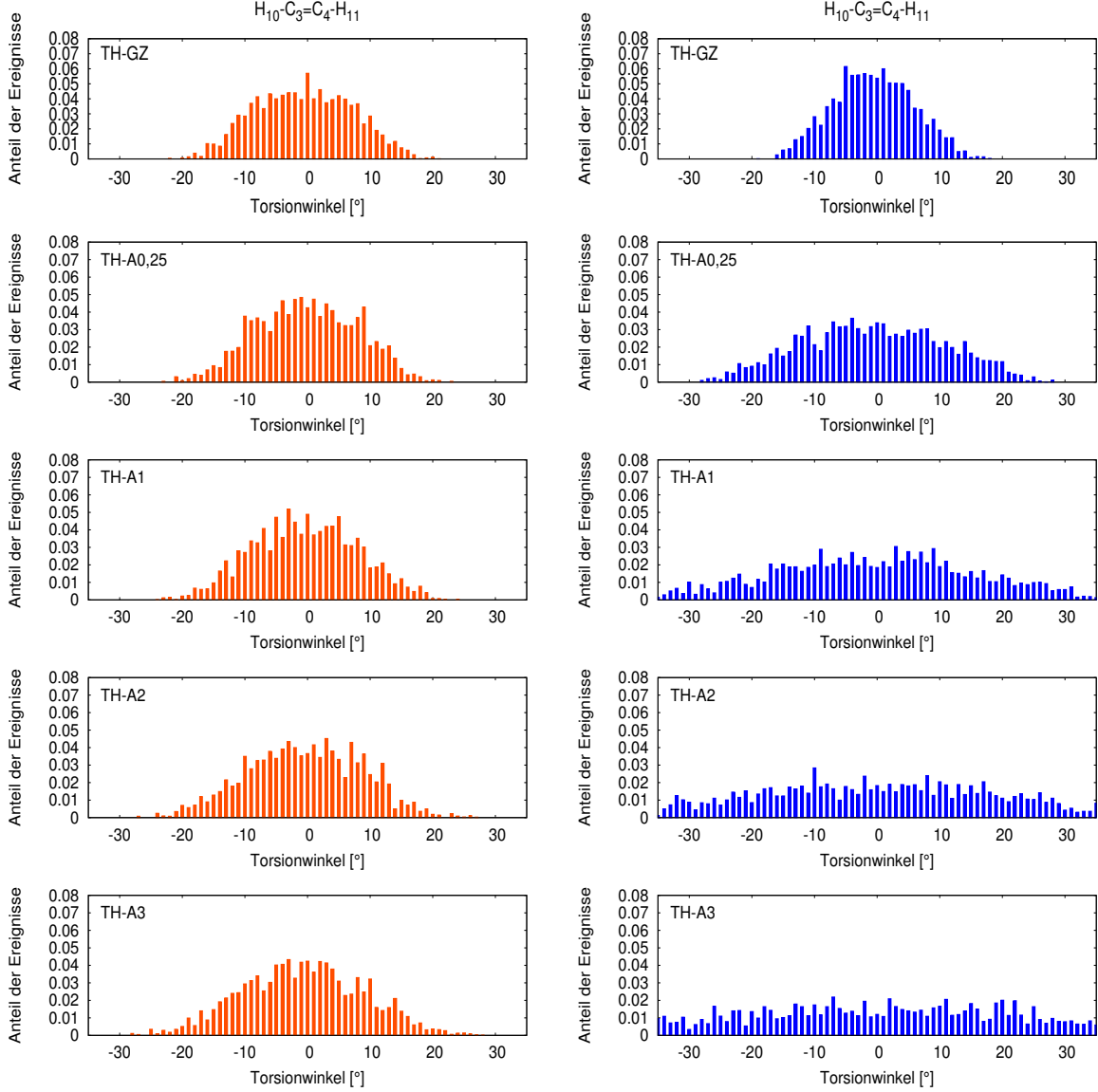


Abbildung 4.3: Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen bei verschiedenen Anregung der HOOP-Moden für die C-Torsion (links, orange) und H-Torsion (rechts, blau) beim thermischen Sampling.

Auch bei Anregung der HOOP-Moden mit dem thermischen Sampling (Abb. 4.3) ist die erwartete Verbreiterung der Verteilung der H-Torsion zu erkennen. Die Beeinflussung der C-Torsion durch die Anregung ist auch in diesem Fall vernachlässigbar klein.

Das Verhalten der H-Torsion ist bei beiden Samplingmethoden vergleichbar. Aufgrund der Energieverteilung beim Sampling ist diese Beobachtung zu erwarten gewesen. Die Anregung der HOOP-Moden beim thermischen Sampling erfolgte mit einer der quantenmechanischen Energie entsprechenden Temperatur. Ein Vergleich der Ensembles mit Anregung der HOOP-Moden ist somit legitim.

4.1.2 Vergleich mit QM/MM Strukturen

Zum Vergleich der QM/MM-Strukturen wurden aufgrund der im Vergleich zum Sampling im Vakuum stark erhöhten Rechenzeit nur rund 1000 Strukturen für beide Systeme erstellt. Aus Abb. 4.4 ist deutlich ersichtlich, dass die Verteilungen für PSB3 in Wasser und Methanol praktisch nicht unterscheidbar sind. Die Auslenkung beider Diederwinkel von bis zu 20° während der Molekulardynamik benötigt bei dem kleinen Molekül nur wenig Raum. Aufgrund dessen spielen sterische Effekte bei der Schwingung im Grundzustand bei Raumtemperatur keine Rolle.

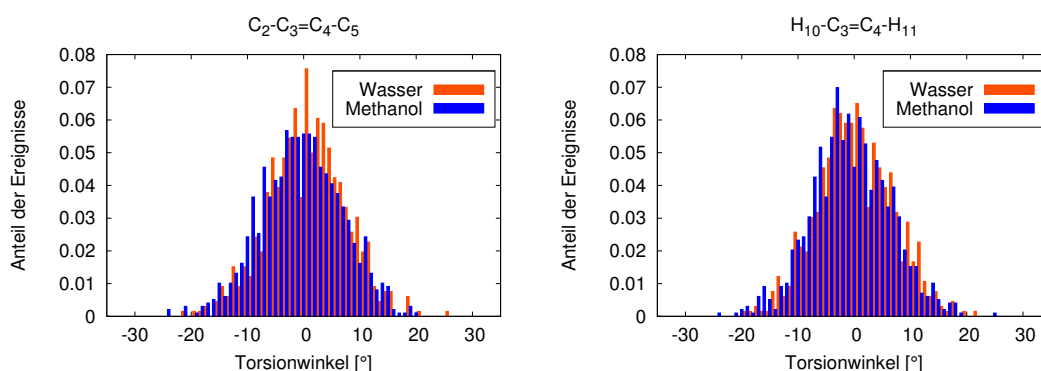


Abbildung 4.4: Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen in Wasser (orange) und Methanol (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).

Aufgrund der Ähnlichkeit der Diederwinkelverteilungen wurden diese zum Vergleich mit den Sampling-Methoden für die Gasphase gemeinsam behandelt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das thermische Sampling in der Gasphase und die Erzeugung von Startstrukturen in einer Lösungsumgebung zu sehr ähnlichen Verteilungen der Diederwinkel von C- und H-Torsion führen (Abb. 4.5). Es kann also davon ausgegangen werden, dass das hier angewendete thermische Sampling eine sehr gute Näherung darstellt, um klassische Trajektorien wiederzuspiegeln.

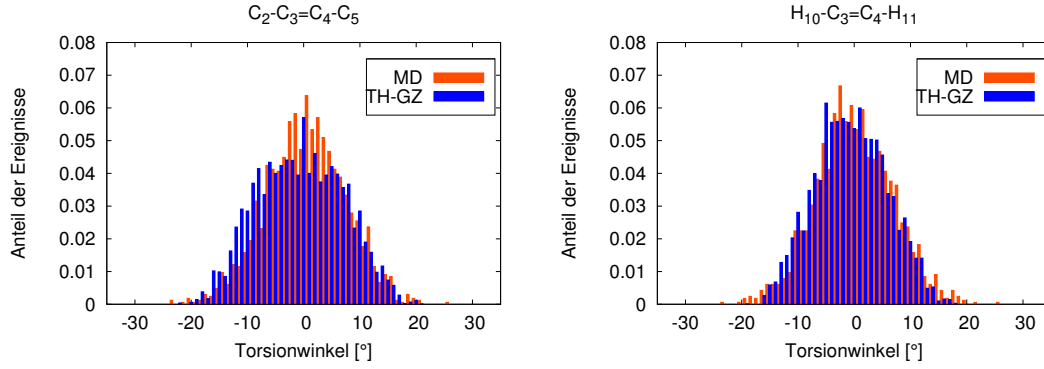


Abbildung 4.5: Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen aus MD Simulationen (orange) und thermischen Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).

Die Verteilungen der Diederwinkel bei den mit ZPE Sampling erzeugten Strukturen sind dementsprechen erneut breiter (Abb. 4.6). Es wird deutlich, dass das Sampling mit der quantenmechanischen Energieverteilung klassische Trajektorien nicht wiedergeben kann und zu anders gearteten Verteilungen im elektronischen Grundzustand führt. Es ist jedoch noch zu klären, ob die Unterschiede in den verschiedenen Repräsentationen die Dynamik im angeregten Zustand signifikant beeinflusst.

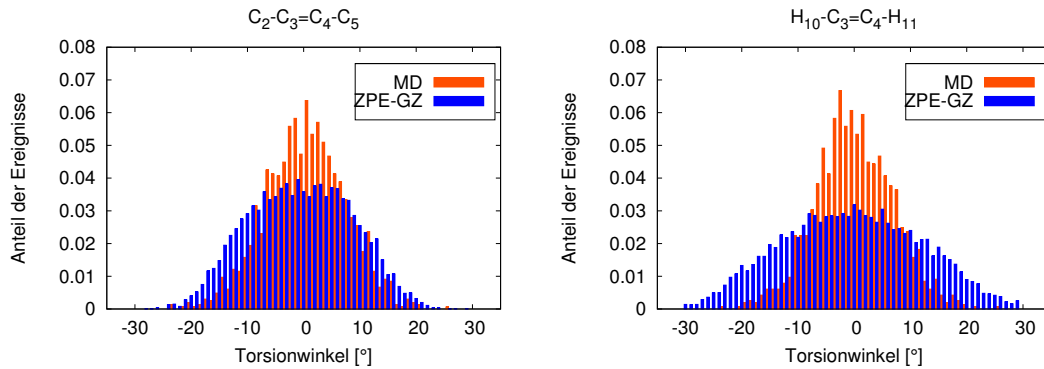


Abbildung 4.6: Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen aus MD Simulationen (orange) und ZPE Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).

4.2 Rechnungen im Vakuum

4.2.1 Statistische Auswertung

Zur Untersuchung der Dynamik des Systems, werden die verschiedenen Ensembles sowohl gemeinsam als auch getrennt voneinander betrachtet. Die Überlebenswahrscheinlichkeit der Trajektorien im angeregten Zustand (siehe Abb. 4.7) zeigt nach einer kurzen Induktionsphase im Bereich von 0 bis ca. 50 fs einen exponentiellen Abfall bei der Auswertung aller Trajektorien. Berechnet man die Überlebenswahrscheinlichkeit getrennt für Trajektorien mit *cis*- und *trans*-Produkt ist zu erkennen, dass nach der Induktionsphase die Trajektorien mit *cis*-Produkt eine deutlich größere Überlebenswahrscheinlichkeit aufweisen, als die mit *trans*-Produkt. Aufgrund der Tatsache, dass die Anzahl der *cis*-Trajektorien im Vergleich zur Anzahl der Trajektorien mit *trans*-Produkt wesentlich geringer ist, unterscheidet sich die Überlebenswahrscheinlichkeit aller Trajektorien nicht stark von der Überlebenswahrscheinlichkeit der *trans*-Trajektorien.

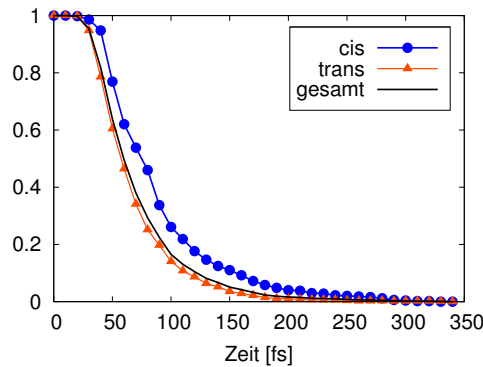


Abbildung 4.7: Überlebenswahrscheinlichkeit für alle Trajektorien (schwarz), Trajektorien mit *trans*-Produkt (orange) und *cis*-Produkt (blau).

Die Verteilung der Reaktionszeiten aller Trajektorien der betrachteten Ensembles (Abb. 4.8) zeigt, dass bei der Mehrheit der Trajektorien eine Reaktionszeit im Bereich von 50 bis 150 fs zu beobachten ist. Die mittlere Reaktionszeit beträgt 81 fs mit einer Standardabweichung (vgl. Gleichung (3.2), Seite 41) von 43 fs. Die hohe Standardabweichung ist durch die breite Verteilung mit Werten von 20 bis 340 fs begründet.

Betrachtet man die Ensembles einzeln, gelangt man zu vergleichbaren Verteilungen und damit zu ähnlich hohen Standardabweichungen. Aufgrund dessen wurden zum Vergleich

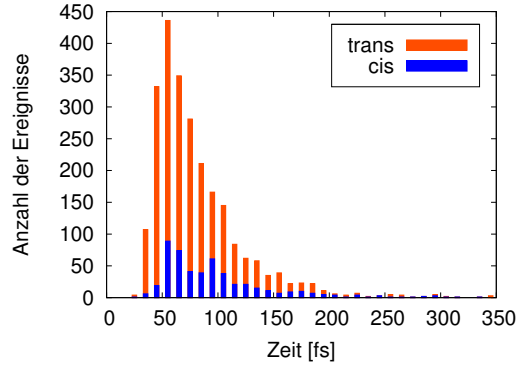


Abbildung 4.8: Reaktionszeiten aufgeteilt in *cis*- (blau) und *trans*-Produkt (orange) für alle Trajektorien in Gasphase.

der Sets miteinander die Vertrauensintervalle nach Gleichung (3.3) berechnet. Man erhält die Mittelwerte mit den Fehlerbalken in Abb. 4.9.

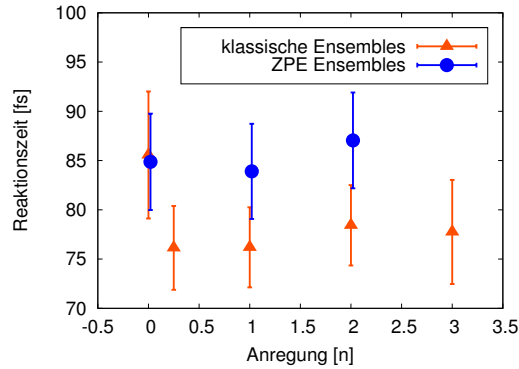


Abbildung 4.9: Gemittelte Reaktionszeiten mit einem Vertrauensintervall von 95 % für ZPE und thermische Ensembles mit und ohne Anregung der HOOP-Moden.

Zu sehen ist, dass für den Schwingungsgrundzustand die Samplingmethode keinen Einfluss auf die Reaktionszeit ausübt. Eine Anregung der HOOP-Moden führt beim thermischen Sampling zu einer Verkürzung der Reaktionszeit, während die Anregung beim ZPE Sampling keinen Einfluss auf die Reaktionszeit hat. Es ist wahrscheinlich, dass mögliche Effekte einer Anregung der HOOP-Moden durch energetisch höhere Schwingungszustände überlagert werden.

Ein Trend mit dem Ausmaß der Schwingungsanregung kann jedoch nicht beobachtet werden und es ist zu beachten, dass die Unterschiede nur minimal außerhalb des gewählten Vertrauensintervalls liegen. Die Anregung der HOOP-Moden scheint demnach nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionszeit auszuüben.

Betrachtet man die Ausbeuten der einzelnen Ensembles (vgl. Abb. 4.10), sind auch hier die Unterschiede klein, es können nur Trends beobachtet werden. Die Ausbeute der ZPE Ensembles liegt im Allgemeinen niedriger als die der thermischen Ensembles. Für den Schwingungsgrundzustand liegt die Ausbeute beim ZPE Sampling bei 77 %, beim klassischen Sampling bei 82 %. Beim ZPE Sampling sinkt die Ausbeute mit steigender Anregung der HOOP-Moden auf 75 % für $n = 1$ und auf 72 % für $n = 2$. Im thermischen Sampling wird für die ersten beiden Anregungsenergien mit $n = 0, 25$ und $n = 1$ ein schwacher Anstieg der Ausbeute auf 87 % bzw. 84 % beobachtet. Vergleichbar mit dem Trend der Ausbeute beim ZPE Sampling, verringert sich auch hier die Ausbeute mit steigender Anregung.

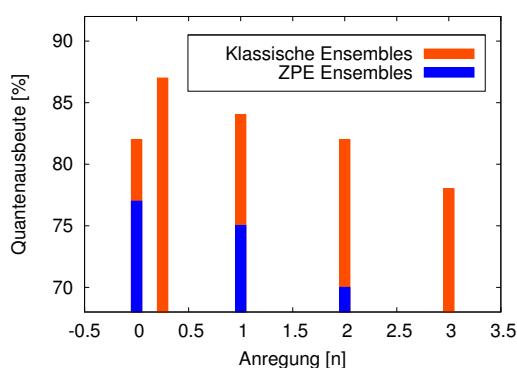


Abbildung 4.10: Ausbeute an *trans*-Produkt für ZPE Ensembles (blau) und thermische Ensembles (orange) mit und ohne Anregung der HOOP-Moden. Die Anregung der HOOP-Moden ist in Einheiten der Schwingungsquanten angegeben.

4.2.2 Einfluss der H-Torsion

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die HOOP-Torsion einen wesentlichen Einfluss auf das Photoprodukt ausübt^[96,97,98]. Ausschlaggebend hierbei ist die Phase der H-Torsion am Sprungpunkt. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der C- und H-Torsion durch die Analyse der Phase beider Torsionen am Sprungpunkt untersucht.

Abbildung 4.11 zeigt die Korrelation der Phasengeschwindigkeiten von C- und H-Torsion am Sprungpunkt.

Es ist offensichtlich, dass der produktbestimmende Schritt stark mit der Phase der Winkelgeschwindigkeit der H-Torsion um die *cis*-Doppelbindung korreliert. Vergrößert sich

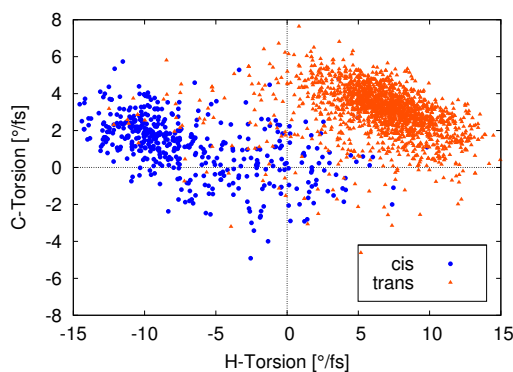


Abbildung 4.11: Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs für Trajektorien mit *cis*-Produkt (blau) und *trans*-Produkt (orange).

der Winkel der H-Torsion während das System sich der konischen Durchdringung nähert, wird bevorzugterweise das *trans*-Produkt gebildet. Abnehmende H-Torsionswinkel führen im Allgemeinen zum *cis*-Produkt. Eine Abhängigkeit von der Phase der C-Torsion zum Photoprodukt kann nicht beobachtet werden. Aufgrund der Reaktionskoordinate finden Annäherungen der beiden Potentialflächen hauptsächlich bei zunehmenden C-Torsionswinkel statt.

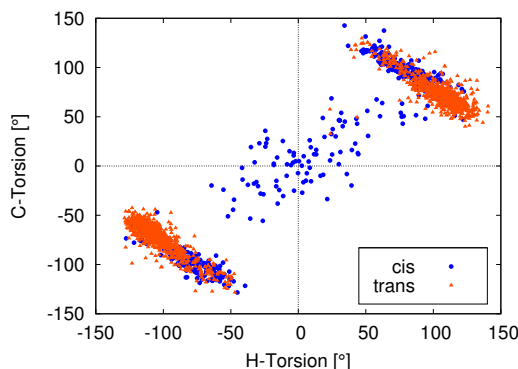


Abbildung 4.12: Korrelation zwischen den momentanen Winkeln von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.

Die Korrelation der momentanen Winkel von C- und H-Torsion (siehe Abb. 4.12) zeigt die Bildung von zwei Clustern, welche durch die Symmetrie des Moleküls bedingt ist. Bei Trajektorien, die zum *trans*-Produkt führen, kann innerhalb der Cluster ein Trend zu kleineren absoluten Werten der C-Torsion und größeren absoluten Werten der H-Torsion beobachtet werden. Bei Trajektorien mit *cis*-Produkt erfolgt eine Umkehr dieses Trends. Außerhalb der Cluster findet bei einer geringen Anzahl an Trajektorien ($\sim 4\%$)

ein Zustandsübergang mit kleinen Auslenkungen der beiden Torsionswinkel statt, wobei fast ausschließlich *cis*-Produkt gebildet wird. Die Auslenkung der C-Torsion liegt für die Mehrheit der Trajektorien in einem Bereich von 50-120°, wobei eine Häufung von Ereignissen im Bereich von 50-80° auftritt, was sich mit früheren Untersuchungen deckt^[99].

Einen genaueren Einblick in die Rolle der H-Torsion bei der Produktgenerierung erhält man durch eine Auswertung der Winkelgeschwindigkeiten beider Torsionswinkel, sortiert entsprechend der Zahl der Annäherungen an die konische Durchdringung. In Abbildung 4.13 sind die Winkelgeschwindigkeiten zum Zeitpunkt der ersten, zweiten und dritten Annäherung der Potentialflächen S_1 und S_0 aufgetragen.

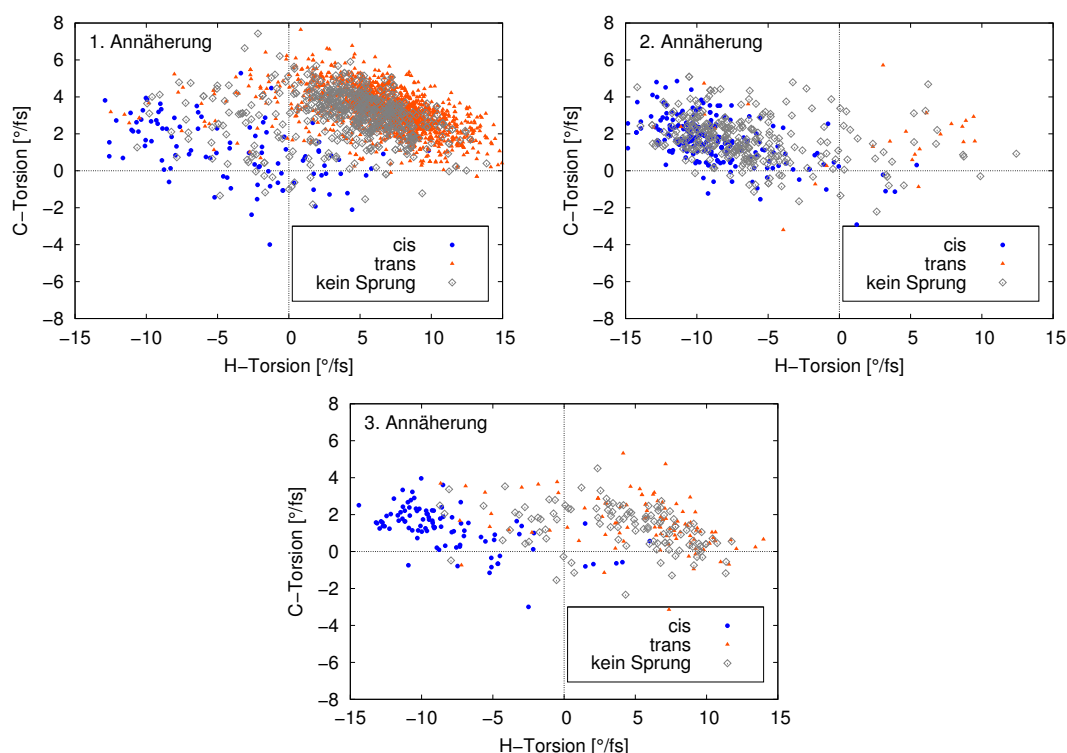


Abbildung 4.13: Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum *cis*-Produkt (blau) und *trans*-Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die meisten Trajektorien einen Übergang bei der ersten Annäherung der Potentialhyperflächen zeigen (~ 90 %). C-Torsion und H-Torsion sind zu diesem Zeitpunkt der Trajektorie in Phase und die Wahrscheinlichkeit für das

trans-Produkt, bemessen an der Anzahl der Trajektorien mit positiver Phase der H-Torsion zu diesem Zeitpunkt (theoretische Ausbeute), liegt bei 90 %. Tatsächlich springen 1716 Trajektorien während der ersten Annäherung, die zum *trans*-Produkt führen, und nur 103, die zum *cis*-Produkt führen. Die tatsächliche Ausbeute an der ersten Annäherung liegt somit bei 95 %. Bei der zweiten Annäherung ist eine Häufung von Winkelgeschwindigkeiten der H-Torsion im negativen Bereich zu finden, dem Bereich der bevorzugterweise zum *cis*-Produkt führt. Die theoretische Ausbeute liegt hier mit nur 20 % *trans*-Produkt weit auf der Seite von *cis*. Tatsächlich springen 221 Trajektorien zum *cis*- und 25 zum *trans*-Produkt, was einer tatsächlichen Ausbeute von 10 % entspricht. Bei der dritten Annäherung ist eine ausgeglichene Bilanz zwischen Trajektorien mit positiver und negativer Phase der H-Torsion zu beobachten. Die theoretische Ausbeute liegt bei 50 %, tatsächlich springen 95 Trajektorien zum *cis*-Produkt und 100 Trajektorien zum *trans*-Produkt, was einer realen Ausbeute bei dieser Annäherung von 51 % entspricht. 113 Trajektorien springen erst bei späteren Annäherungen.

Klar erkennbar ist der Wechsel von der ersten zur zweiten Annäherung bezüglich des bevorzugten Photoprodukts. Diese Aufteilung wird bei der dritten Annäherung nivelliert. Zu diesem Zeitpunkt der Trajektorie sind H-Torsion und Reaktionskoordinate vollständig dephasiert, was bedeutet, dass für beide Photoprodukte die Wahrscheinlichkeit der Generierung gleich hoch ist.

4.2.3 Gemittelte Trajektorien

Um den Einfluss der beiden Torsionswinkel um die zentrale Doppelbindung genauer zu untersuchen, wurden gemittelte Trajektorien berechnet. Dazu wurde für die einzelnen Trajektorien der Zeitpunkt des Zustandsüberganges als $t = 0$ definiert und für die neue Zeitskala für die Torsionswinkel ein Mittelwert und die Standardabweichung nach den Gleichungen (3.1) und (3.2) ermittelt. Die Mittelung erfolgt getrennt für *cis*- und *trans*-Produkt in einem Zeitbereich von 35 fs vor dem Sprung bis 35 fs nach dem Sprung. Die angewendete Methode hat den Vorteil, dass man einen besseren Einblick in die Vorgänge unmittelbar vor dem Sprung erhält, die bei einer Mittelung vom Startpunkt aus nicht sichtbar wären.

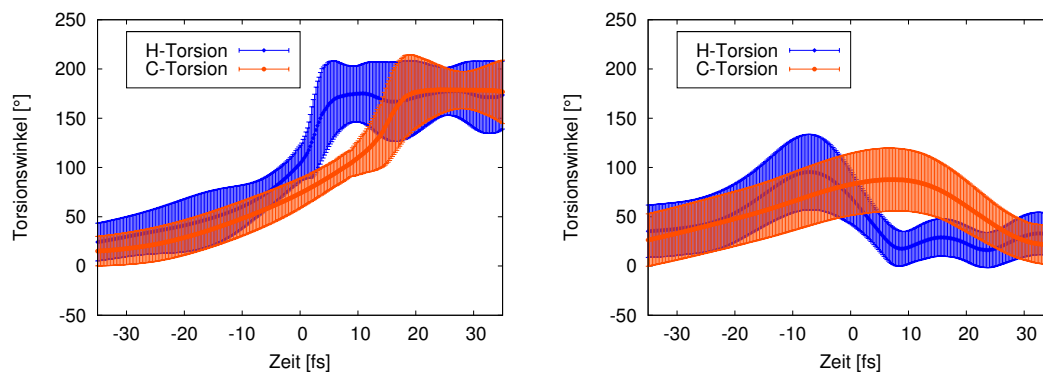


Abbildung 4.14: Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für *trans*-Trajektorien (links) und *cis*-Trajektorien (rechts).

Abbildung 4.14 zeigt die Verläufe der beiden Torsionswinkel für Trajektorien mit *trans*-Produkt (links) und *cis*-Produkt (rechts). Der lenkende Einfluss der H-Torsion ist hier deutlich zu sehen. Bei den *trans*-Trajektorien ist die Bewegung der H-Torsion schon vor dem Sprung schneller als die der C-Torsion. Während die H-Torsion am Sprungpunkt schon einen Wert von ca. 100° aufweist und sich direkt zum Gleichgewichtswert von 180° entwickelt, folgt die C-Torsion erst mit einer zeitlichen Verzögerung von 15 fs bevor beide Werte um den Gleichgewichtswert von 180° oszillieren.

Bei den *cis*-Trajektorien erreicht die H-Torsion ihren Höchstwert von ca. 100° bereits 10 fs vor dem Sprung, während die C-Torsion immer noch zunimmt und ihr Maximum von $\sim 90^\circ$ erst 8 fs nach dem Sprung erreicht. Nach einer Zeitspanne von etwa 20 fs relaxiert die C-Torsion zum Gleichgewichtswert von 0° . Die H-Torsion hingegen erreicht den Gleichgewichtswert schon 10 fs nach dem Sprung.

Im Ganzen betrachtet unterstützen die gemittelten Trajektorien die Annahme, dass die H-Torsion die aktive Mode ist, die nicht nur den genauen Reaktionspunkt bestimmt, sondern auch die Konformation des Photoproduktes.

Einen Aufschluss über die Energie in den Moden gibt die Höhe der Fehlerbalken der gemittelten Trajektorien. Werden die Ensembles getrennt voneinander gemittelt, ist vor dem Sprung ein Trend zu größeren Varianzen mit zunehmender Anregungsenergie erkennbar. Aufgrund dessen, dass dieser Trend jedoch nicht stark ausgeprägt ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Schwingungsenergie der HOOP-Moden basierend auf interner Schwingungsrelaxation auf andere Moden übergegangen ist. Es ist jedoch auffällig, dass die Varianzen der H-Torsion bei Trajektorien mit *trans*-Produkt

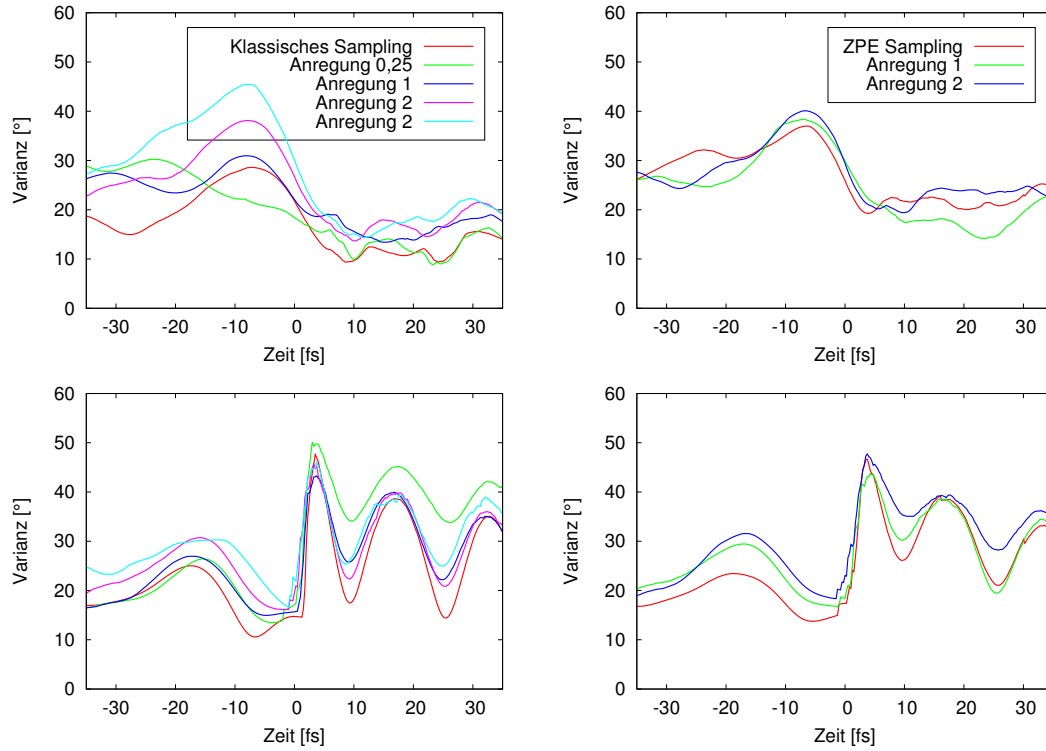


Abbildung 4.15: Varianzen für die H-Torsionswinkel der gemittelten Trajektorien getrennt für die einzelnen Ensembles. Klassisches Sampling links (*cis* oben, *trans* unten) und ZPE Sampling rechts (*cis* oben, *trans* unten).

im Bereich von 10 fs vor dem Sprung ein Minimum aufweisen. Dieses Minimum ist ein Anzeichen dafür, dass die Reaktion durch einen Trichter zum *trans*-Produkt führt. Bei Trajektorien, die zum *cis*-Produkt führen, ist ebenfalls ein Abfall der Varianz erkennbar. Im Gegensatz zu dem Abfall bei den *trans*-Trajektorien wird hier das Minimum erst nach dem Sprung beobachtet. Das heißt, dass die Reaktion zum *cis*-Produkt weniger stark durch die Auslenkung der H-Torsion beeinflusst wird als die Reaktion zum *trans*-Produkt. In allen Fällen ist zu beobachten, dass ein Minimum der Varianz der C-Torsion erst nach dem Minimum der H-Torsion auftritt, eine Lenkung des Winkels der C-Torsion also erst nach dem Sprung stattfindet.

4.3 Lösungsmittelleffekte

4.3.1 Wasser

Statistische Auswertung

Die Verteilung der Reaktionszeiten in wässriger Lösung ist der in der Gasphase prinzipiell ähnlich, eine Häufung von Reaktionen im Zeitraum von 40 bis 150 fs ist erkennbar. Jedoch treten Zustandsübergänge vermehrt bei längeren Reaktionszeiten auf und sind noch bis zu einem Zeitraum von 500 fs zu beobachten. Erkennbar ist, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *cis*-Produktes mit zunehmender Verweildauer im angeregten Zustand ansteigt. Vergleicht man die mittlere Reaktionszeit des PSB3 in Wasser von 132,2 fs (Vertrauensintervall $u = 10,8$ fs) mit der mittleren Reaktionszeit im Vakuum von 81 fs, ist deutlich zu erkennen, dass die Lösungsumgebung einen signifikanten Einfluss auf die Photodynamik des PSB3 hat. Die beiden Mittelwerte liegen jeweils deutlich außerhalb der berechneten Vertrauensintervalle des anderen Wertes. Die Ausbeute an *trans*-Produkt liegt bei 49 % und ist somit im Vergleich zur Reaktion in Gasphase deutlich erniedrigt.

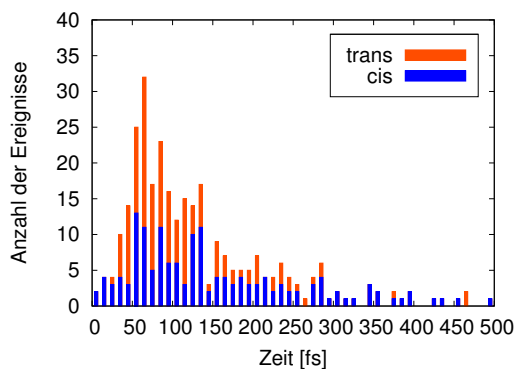


Abbildung 4.16: Reaktionszeiten aufgeteilt in *cis*- (blau) und *trans*-Produkt (orange) für alle Trajektorien ohne Lösungsmittel.

Ein Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand des Moleküls in der Gasphase und in Wasser (Abb. 4.17) zeigt im Bereich von 0 bis 50 fs eine Induktionsphase, die sich von der in Gasphase nicht wesentlich unterscheidet. Im Bereich zwischen 50 und 350 fs ist die Überlebenswahrscheinlichkeit für PSB3 im ersten angeregten Zustand im Vergleich zur Gasphase jedoch deutlich erhöht.

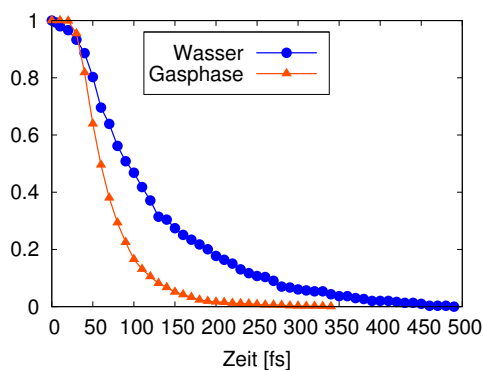


Abbildung 4.17: Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in wässriger Lösung (blau) und in Gasphase (orange).

Einfluss der H-Torsion

Die Untersuchung der momentanen Phasengeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges soll zeigen, ob die Lösungsumgebung die Korrelation der H-Torsion mit dem Photoprodukt beeinflusst. Abbildung 4.18 zeigt die Korrelation der momentanen Phasengeschwindigkeit von C- und H-Torsion am Zustandsübergang. Es ist deutlich erkennbar, dass auch in Wasser der produktbestimmende Schritt der Photoreaktion des Pentadienyliminium-Kations stark mit der Phase der H-Torsion am Sprungpunkt korreliert. Vergrößert sich der absolute Winkel der H-Torsion am Sprungpunkt, wird bevorzugterweise *trans*-Produkt gebildet. Zu beachten ist jedoch, dass bei geringen positiven Winkelgeschwindigkeiten der Trend zum *cis*-Produkt stärker ausgeprägt ist als im Vakuum. Eine Korrelation der Phase der Winkelgeschwindigkeit der C-Torsion ist nicht zu erkennen. Aufgrund der Korrelation der Reaktionskoordinate mit der C-Torsion findet die Mehrzahl der Übergänge bei größer werdendem absoluten Winkel der C-Torsion statt.

Die momentanen Phasen der Winkelgeschwindigkeiten beider Torsionswinkel wurden zudem sortiert entsprechend der Anzahl der Annäherungen an die konische Durchdringung betrachtet. Abbildung 4.19 zeigt die Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion an den ersten drei Annäherungen von S_0 und S_1 . Die Phasen der Winkelgeschwindigkeiten an den verschiedenen Annäherungen zeigen eine ähnliche Entwicklung mit zunehmender Anzahl an Annäherungen wie bei den Berechnungen in der Gasphase. An der ersten Annäherung ist bei der Mehrzahl der Trajektorien (70 %) eine positive H-Torsion vorzufinden, was zu einer theoretischen Ausbeute von 70 % führt. Tatsächlich springen 167

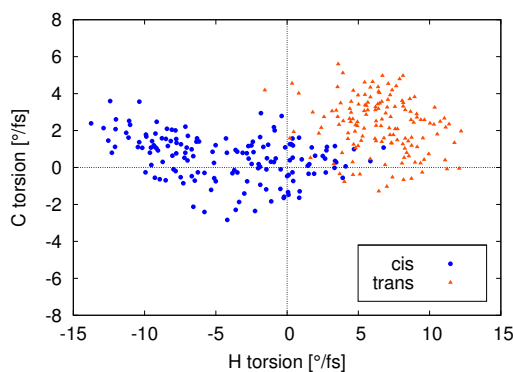


Abbildung 4.18: Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.

Trajektorien mit einer Ausbeute an *trans*-Produkt von 65 %. Bei der zweiten Annäherung verschiebt sich die Verteilung der Phase der Winkelgeschwindigkeit zu negativen Werten (83 Trajektorien), wodurch eine theoretische Ausbeute von 37 % an *trans*-Produkt zu erwarten wäre. Die tatsächliche Ausbeute an der zweiten Annäherung liegt mit 20 % von 65 Trajektorien, bei denen ein Zustandsübergang beobachtet wird, doppelt so hoch wie in der Gasphase. Bei der dritten Annäherung sind die Phasen der Winkelgeschwindigkeiten der H-Torsion nahezu gleichmäßig auf positive und negative Werte verteilt und es ist eine theoretische Ausbeute von 58 % zu erwarten. Tatsächlich springen bei der dritten Annäherung 33 Trajektorien mit einer Ausbeute an *trans*-Produkt von 48 %.

Der große Unterschied zwischen den Verteilungen der Ensembles im Vakuum und dem in Wasser ist die Anzahl der Trajektorien, bei denen an der ersten Annäherung ein Zustandsübergang von S_1 nach S_0 auftritt. Während 77 % der Trajektorien der Vakuum-Ensembles bei der ersten Annäherung springen, ist ein Übergang an der ersten Annäherung in Wasser nur bei 56 % der Trajektorien zu beobachten. Weiterhin ist erkennbar, dass beide Torsionswinkel schon bei der ersten Annäherung weniger in Phase schwingen als in Gasphase. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass im Vergleich zur Gasphase die benötigten Zeitspannen für eine Schwingungsperiode von C- und H-Torsion stärker voneinander abweichen, was beispielsweise durch eine sterische Hinderung hervorgerufen werden kann. Hierdurch erklärt sich die deutlich niedrigere Quantenausbeute des Systems, da bei späteren Annäherungen die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *cis*-Produktes stark erhöht ist.

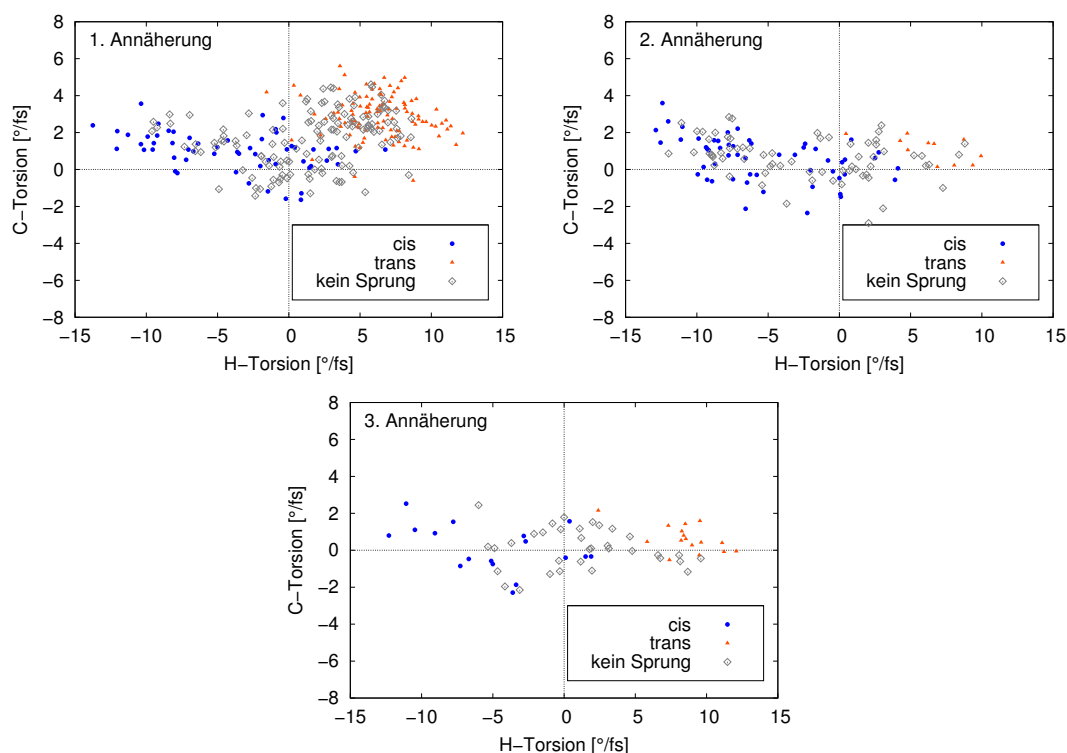


Abbildung 4.19: Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum *cis*-Produkt (blau) und *trans*-Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).

Gemittelte Trajektorien

Die Berechnung von gemittelten Trajektorien getrennt nach *cis*- und *trans*-Produkt zeigt, dass die Wasserumgebung keinen wesentlichen Effekt auf den produktbestimmenden Einfluss der H-Torsion hat. Der Verlauf der H- und C-Torsion im Bereich von 35 fs vor bis 35 fs nach dem Sprungpunkt ist bei beiden möglichen Photoprodukten des Pentadienyliminium-Kations vergleichbar mit dem bei der Berechnung in der Gasphase. Die H-Torsion bei den *trans*-Trajektorien ist vor dem Sprung erneut schneller als die C-Torsion und weist am Sprungpunkt einen Wert von ca. 100° auf, während die C-Torsion sich bei einem Wert von ca. 65° befindet. Die Oszillation um den Gleichgewichtswert von 180° wird bei der H-Torsion bereits 8 fs nach dem Sprung erreicht. Im Gegensatz dazu erreicht die C-Torsion den Gleichgewichtswert erst etwa 20 fs später. Bei den *cis*-Trajektorien erreicht die H-Torsion ihr Maximum von etwa 70° bereits ca. 5 fs vor dem Sprung, 5 fs später als im Vakuum, und verringert sich am Sprungpunkt,

so dass eine Oszillation um den Gleichgewichtswert von 0° bereits 8 fs nach dem Sprung stattfindet. Die C-Torsion erreicht ihr Maximum 8 fs nach dem Sprung und erreicht den Gleichgewichtswert ca 20 fs später, vergleichbar mit der Entwicklung im Vakuum. Es ist anzumerken, dass der Verlauf beider Torsionswinkel der *cis*-Trajektorien zwar prinzipiell gut mit dem im Vakuum übereinstimmt, die Maxima aber um ca. 20° niedriger sind. Man kann daraus folgern, dass eine Hinderung der Schwingung der C-Torsion durch die Lösungsmittelmoleküle stattfindet.

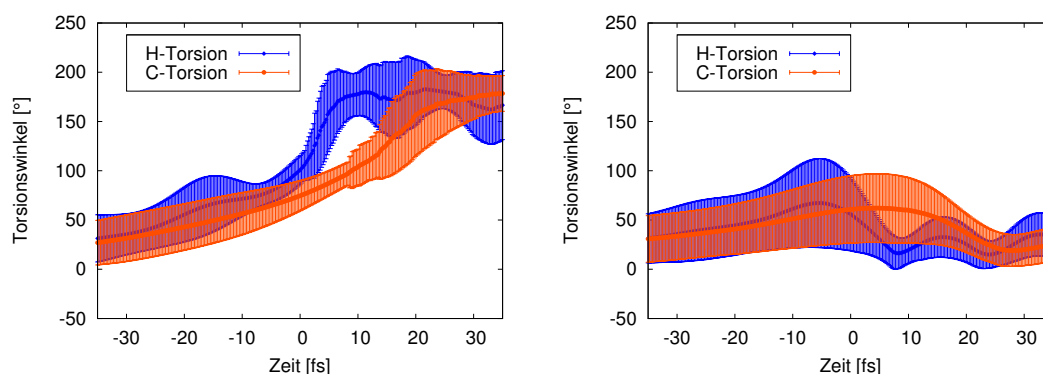


Abbildung 4.20: Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für *trans*-Trajektorien (links) und *cis*-Trajektorien (rechts).

Abbildung 4.21 zeigt die berechneten Varianzen der gemittelten Torsionswinkel von C- und H-Torsion des PSB3 in Wasser. Auch hier ist ein zur Reaktion in Gasphase vergleichbares Verhalten zu erkennen. Die Varianz der H-Torsion der *trans*-Trajektorien zeigt ca. 7 fs vor dem Sprung ein Minimum, welches ein Zeichen dafür ist, dass die Reaktion zum *trans*-Produkt durch einen Reaktionstrichter führt. Im Gegensatz dazu weist die Varianz der H-Torsion der *cis*-Trajektorien zu diesem Zeitpunkt ein Maximum und erst ca. 9 fs nach dem Sprung ein Minimum auf. Der Verlauf lässt darauf schließen, dass die Reaktion zum *cis*-Produkt in keinem Zusammenhang mit dem momentanen Winkel der H-Torsion beim Zustandsübergang steht. Nach dem Sprung erfolgt jedoch eine stark gerichtete Reaktion, die mit einer schnellen Entwicklung beider Torsionswinkel zum Gleichgewichtswert einhergeht.

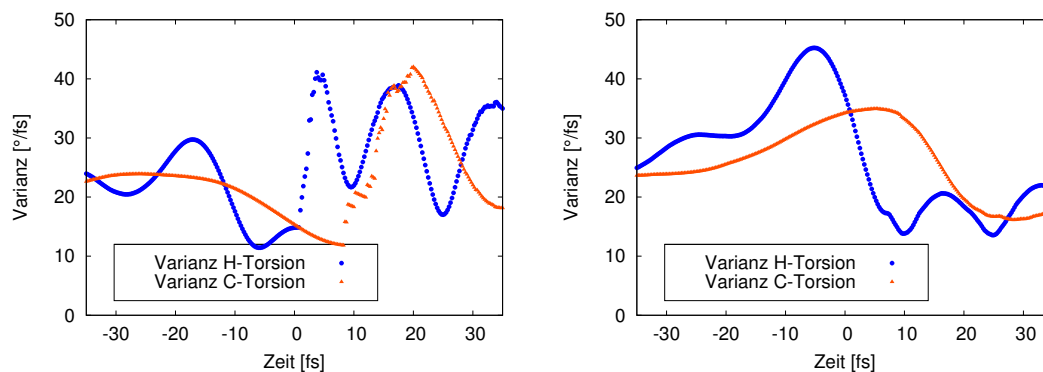


Abbildung 4.21: Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für *trans* (links) und *cis* (rechts).

4.3.2 Methanol

Statistische Auswertung

Die Verteilung der Reaktionszeiten der Photoreaktion des Pentadienyliminium-Kations in Methanol (s. Abb. 4.22) ist der bei der Reaktion in Wasser prinzipiell sehr ähnlich. Reaktionen finden in einem Zeitraum bis zu 500 fs statt, wobei eine Häufung im Bereich von 40 bis 150 fs zu beobachten ist. Auch bei diesem System ist erkennbar, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *cis*-Produktes mit steigender Reaktionszeit zunimmt.

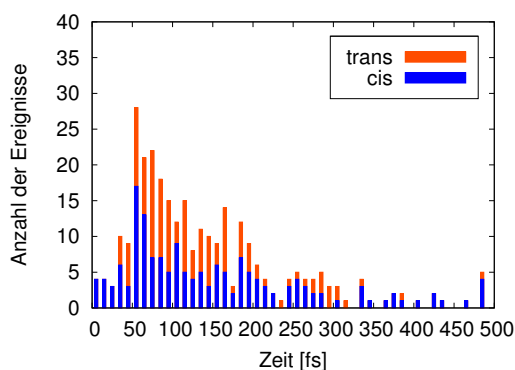


Abbildung 4.22: Reaktionszeiten aufgeteilt in *cis*- (blau) und *trans*-Produkt (orange) für Trajektorien mit Methanol als Lösungsumgebung.

Mit einer mittleren Reaktionszeit von $142,9 \pm 11,6$ fs ist die Reaktion in Methanol geringfügig langsamer als in Wasser. Die Ausbeute ist mit 46 % im Vergleich zur Gasphase

signifikant kleiner und vergleichbar mit der in Wasser beobachteten Quantenausbeute. Der Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten der drei Systeme (s. Abb. 4.23) zeigt einen vergleichbaren Verlauf für die beiden Systeme mit Lösungsumgebung. Im Bereich von 50 bis 350 fs ist die Überlebenswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes des PSB3 in Wasser und Methanol im Vergleich zur Gasphase deutlich erhöht. Auch in diesem System ist die Induktionsphase im Bereich von 0 bis 50 fs zu beobachten.

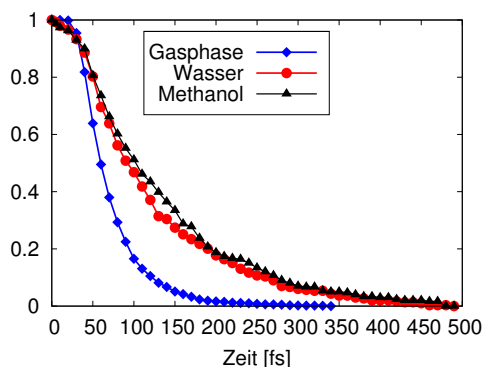


Abbildung 4.23: Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in Methanol (blau), Wasser (schwarz) und in Gasphase (orange).

Einfluss der H-Torsion

Die Verteilung der Phasen der Winkelgeschwindigkeiten beim Zustandsübergang (Abb. 4.24) ist vergleichbar mit der in einer Wasser-Umgebung. Es ist eine deutliche Separation der Regionen für *cis*- und *trans*-Produkt zu erkennen. Eine positive Phase der H-Torsion am Sprungpunkt führt bevorzugterweise zum *trans*-Produkt, während eine negative Phase der H-Torsion fast ausschließlich zum *cis*-Produkt führt. Eine Abhängigkeit von der Phase der C-Torsion kann auch hier, genau wie bei der Reaktion in der Gasphase und in Wasser, nicht beobachtet werden. Die Mehrheit der Trajektorien weist wie erwartet zum Zeitpunkt des Sprungs eine positive Phase der C-Torsion auf, die mit der Reaktionskoordinate für die Photoisomerisierung des PSB3 korreliert.

Die Auswertung der Phasen der Winkelgeschwindigkeiten für C- und H-Torsion an den ersten drei Annäherungen zeigt auch hier den bei PSB3 in Gasphase und Wasser beobachteten Trend. Bei der ersten Annäherung ist aufgrund der Anzahl an Trajektorien mit positiver Phase der H-Torsion eine theoretische Ausbeute von 77 % zu erwarten. Ein

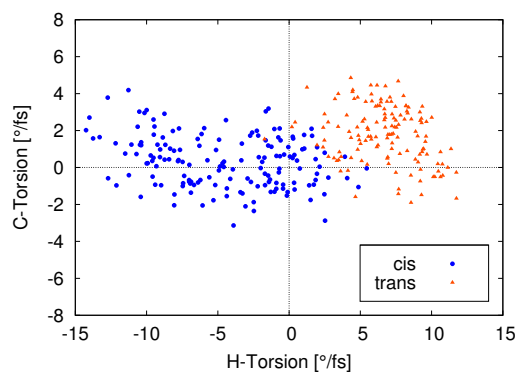


Abbildung 4.24: Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.

Zustandsübergang findet jedoch nur bei 112 Trajektorien (37 %) statt, wobei eine tatsächliche Ausbeute an *trans*-Produkt von 61 % (68 Trajektorien) erreicht wird. Bei der zweiten Annäherung ist eine theoretische Ausbeute an *trans*-Produkt von 31 % zu erwarten. Von 81 Trajektorien, bei denen an der zweiten Annäherung ein Zustandsübergang stattfindet, entwickeln sich 28 zum *trans*-Produkt, was einer tatsächlichen Ausbeute von 33 % entspricht. An der dritten Annäherung findet ein Zustandsübergang bei 52 Trajektorien statt. Dabei erfolgt bei 22 Trajektorien die Reaktion zum *trans*-PSB3, was einer Ausbeute von 42 % entspricht. Die theoretische Ausbeute an *trans*-Produkt liegt hier bei 67 %.

Im untersuchten Ensemble findet eine Reaktion bei nur 37 % der Trajektorien an der ersten Annäherung statt. Dieser Wert liegt deutlich unter denen für die Gasphase (77 %) und Wasser (56 %). Zudem sind sowohl die Werte für die theoretische und die tatsächliche Ausbeute an der ersten Annäherungen der Potentialflächen geringer als in Gasphase. Hierdurch erklärt sich die geringere Quantenausbeute. Die Entwicklung der theoretischen Ausbeuten zeigt wie beim Ensemble mit Wasser als Lösungsmittel eine schnellere Dephasierung der beiden Torsionswinkel als in Gasphase. Auch hier scheint also die Entwicklung der C-Torsion entlang der Reaktionskoordinate gehemmt zu sein. Ein Hinweis auf die Beeinflussung der H-Torsion hingegen liegt nicht vor.

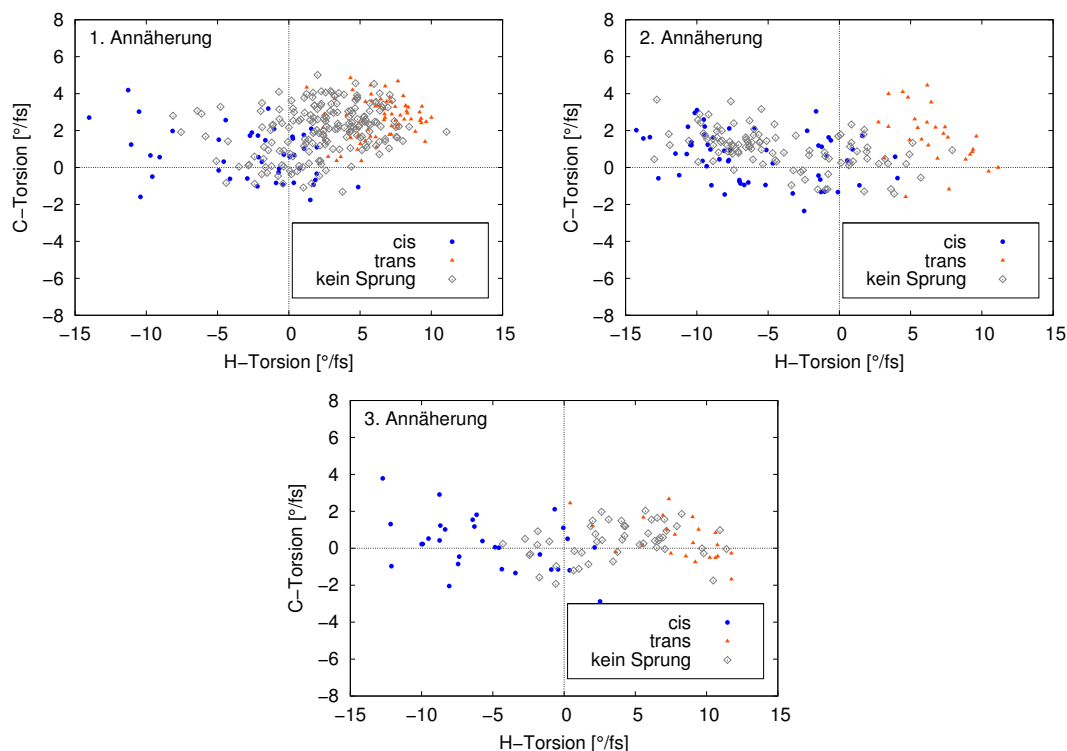


Abbildung 4.25: Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum *cis*-Produkt (blau) und *trans*-Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).

Gemittelte Trajektorien

Abbildung 4.26 zeigt die Verläufe der gemittelten *trans*- und *cis*-Trajektorien für PSB3 in Methanol. In beiden Fällen ist die H-Torsion als produktbestimmende Koordinate zu erkennen. Bei den *trans*-Trajektorien weist die H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges schon einen Wert von ca. 100° auf, nach dem Sprung erfolgt dann direkt die Entwicklung zum Gleichgewichtswert von 180° . Die C-Torsion hingegen weist zum Zeitpunkt des Sprungs erst einen Wert von ca. 80° auf. Die Entwicklung zum Gleichgewichtswert von 180° folgt der der H-Torsion anschließend erst ca. 15 fs später.

Bei der gemittelten *cis*-Trajektorie erreicht die H-Torsion schon etwa 5 fs vor dem Sprung ihr Maximum von ca. 70° und nimmt zum Zeitpunkt des Sprungs ab, so dass der Gleichgewichtswert von ca. 0° bereits ca. 8 fs später erreicht wird. Im Gegensatz dazu erreicht die C-Torsion ihr Maximum von ca. 70° erst ca. 3 fs nach dem Sprung, wodurch der

Gleichgewichtswert von 0° erst ca 15 fs nach der H-Torsion erreicht wird.

Die gemittelten Trajektorien zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen H-Torsion und Photoprodukt. Ebenso wie in Wasser liegen auch hier die Maxima der Torsionswinkel deutlich unter denen in Gasphase. Die Verringerung um 30° ist sogar größer als in Wasser. Die Hinderung der freien Schwingung der C-Torsion ist demnach in Methanol noch deutlicher ausgeprägt.

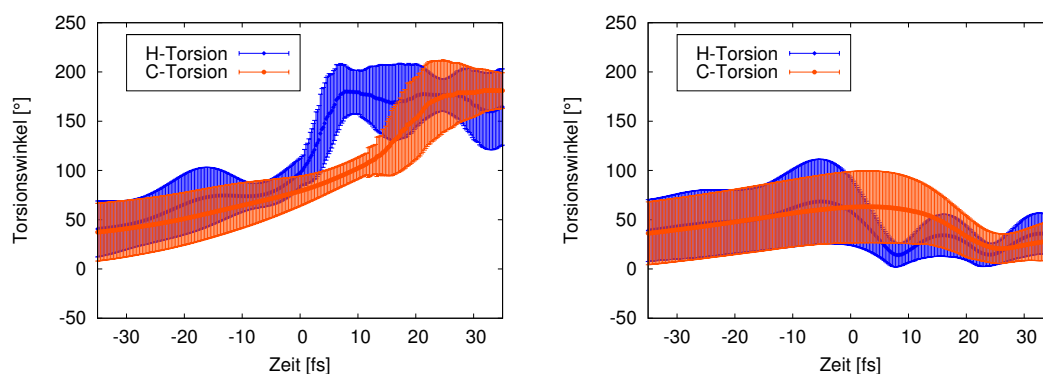


Abbildung 4.26: Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für *trans*-Trajektorien (oben) und *cis*-Trajektorien (unten).

Die Verläufe der Varianzen der Torsionswinkel (siehe Abb. 4.27) sind denen in Gasphase und Wasser ähnlich. Bei den Varianzen der gemittelten *trans*-Trajektorie weisen die Minima vor dem Zustandsübergang darauf hin, dass bei der Reaktion eine Art Reaktionstrichter vorliegt. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion zum *cis*-Produkt vor dem Zustandsübergang nicht gerichtet. Die Minima der Varianzen treten erst nach dem Zustandsübergang auf, was auch in den anderen Systemen beobachtet wurde.

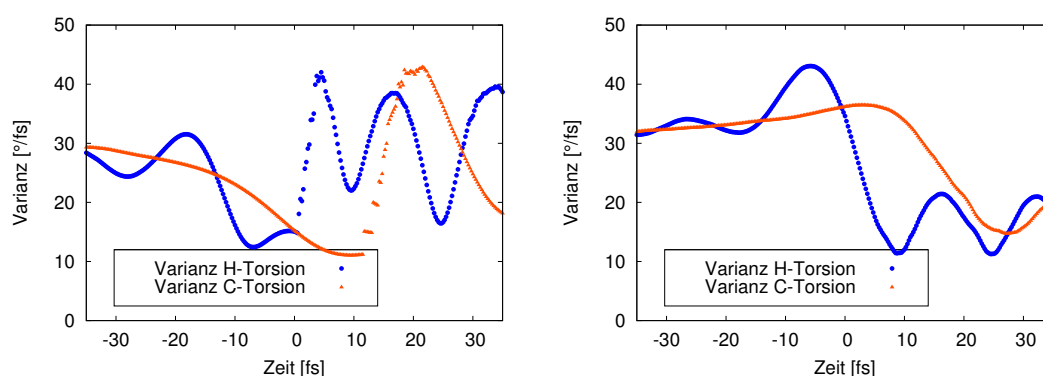


Abbildung 4.27: Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für *trans* (links) und *cis* (rechts).

4.3.3 Methanol ohne Ladungen

Die Verläufe von C- und H-Torsion bei den gemittelten Trajektorien in Wasser und Methanol sowie die Auswertung der Phasen von C- und H-Torsion an den unterschiedlichen Annäherungen zeigen, dass die C-Torsion um die *cis*-Doppelbindung im Vergleich zur Gasphase gehemmt ist. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf einen sterischen Effekt des Lösungsmittels, der zur Erhöhung der Reaktionszeit und zur Verringerung der Quantenausbeute führt. Eine Dämpfung der C-Torsion hat zweierlei Auswirkungen. Zum Einen wird für die Rotation bis zur konischen Durchdringung mehr Zeit benötigt, um eine Auslenkung von ca. 90° zu erreichen, wodurch eine längere Reaktionszeit zu erwarten ist. Zum Anderen kommt es durch die unterschiedlich starke Dämpfung zu einer schnelleren Dephasierung beider Torsionen, die eine größere Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *cis*-Produktes bewirkt.

Bei dem vorliegenden Ensemble wurden die Ladungen der Kerne der Methanolmoleküle gleich Null gesetzt. Dadurch wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wellenfunktion des PSB3 ausgeschaltet und es werden nur Effekte des Lösungsmittels auf die klassischen Kerne berücksichtigt. Hierdurch soll überprüft werden, ob der beobachtete Effekt der Lösungsmittelumgebung sterisch oder elektronisch geartet ist. Methanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da hier der Einfluss des Lösungsmittels im Ensemble mit Ladungen größer ausfiel.

Statistische Auswertung

Die Verteilung der Reaktionszeiten dieses Ensembles (s. Abb. 4.28) ist vergleichbar mit den vorrangegangenen. Reaktionen finden in einem Zeitraum bis zu 500 fs statt, wobei eine Häufung von Ereignissen im Zeitraum von 40 bis 150 fs auftritt. Zu erkennen ist, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes für kürzere Reaktionszeiten höher ist als für längere Reaktionszeiten. Die mittlere Reaktionszeit dieses Ensembles liegt mit $115,96 \pm 5,59$ fs zwar deutlich über der in Gasphase, jedoch sind die mittleren Reaktionszeiten bei den Ensembles in Wasser und Methanol noch deutlich länger (vgl. Tab. 4.1). Die Quantenausbeute für das *trans*-Produkt liegt mit 64 % ebenfalls zwischen den Werten in Gasphase und in Lösung.

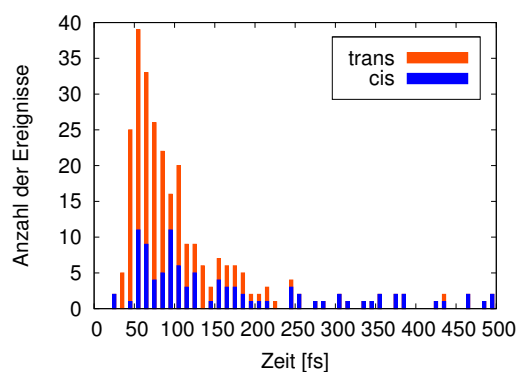


Abbildung 4.28: Reaktionszeiten aufgeteilt in *cis*- (blau) und *trans*-Produkt (orange) für Trajektorien mit Methanol als Lösungsmittelumgebung ohne Berücksichtigung der Ladungen.

Tabelle 4.1: Übersicht über die mittleren Reaktionszeiten und Quantenausbeuten für PBS3 in Gasphase bei ZPE und thermischem Sampling, in verschiedenen Lösungsmittelumgebungen und experimentell ermittelte Daten für Retinal im Protein und in Methanol. [26,27,29,100]

Ensemble	Reaktionszeit [fs]	Quantenausbeute [%]
Gasphase ZPE Sampling	$84,9 \pm 4,9$	77
Gasphase thermisches Sampling	$85,6 \pm 6,5$	82
Wasser	$132,2 \pm 10,8$	49
Methanol	$141,9 \pm 11,6$	46
Methanol ohne Ladungen	$116 \pm 5,6$	64
Retinal (Protein)	200	67
Retinal (Methanol)	2-3 ps	15

Der Vergleich mit den Überlebenswahrscheinlichkeiten für Gasphase und Methanol (Abb. 4.29, Seite 68) zeigt, dass trotzdem das Lösungsmittel keinen direkten Einfluss auf die Wellenfunktion des PSB3 ausübt, signifikante Unterschiede zur Gasphase bestehen. Im Bereich von 0 bis 50 fs sind die Überlebenswahrscheinlichkeiten für alle drei Systeme sehr ähnlich. Signifikante Unterschiede sind im Bereich von 50-350 fs zu erkennen. Sowohl für das System mit Methanol mit Ladungen wie auch für das ohne Ladungen sind die Überlebenswahrscheinlichkeiten in diesem Bereich deutlich größer als in Gasphase. Für das System ohne Ladungen ist dabei zwar eine signifikante Vergrößerung relativ zur Gasphase zu beobachten, jedoch ist der Einfluss noch deutlich geringer als in Methanol mit Berücksichtigung der Ladungen in der Wellenfunktion.

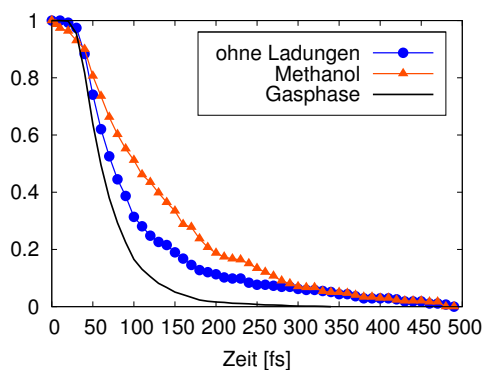


Abbildung 4.29: Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in Methanol ohne Ladungen (blau), Methanol (orange) und in Gasphase (schwarz).

Einfluss der H-Torsion

Der Einfluss der H-Torsion auf das Photoprodukt ist auch im vorliegenden Ensemble deutlich ausgeprägt. Die Auftragung der Phasengeschwindigkeiten der C-Torsion gegen die der H-Torsion am Zustandsübergang zeigt, dass eine positive Phase der H-Torsion bevorzugt zum *trans*-Produkt führt, eine negative Phase der H-Torsion vorrangig zum *cis*-Produkt. Aufgrund des Verlaufes der Reaktionskoordinate entlang der Vergrößerung des Diederwinkels der C-Torsion, findet die Mehrheit der Reaktionen mit positiver Phase der C-Torsion statt. Ein grundlegender Unterschied zu den vorrangegangenen Ensembles ist nicht erkennbar.

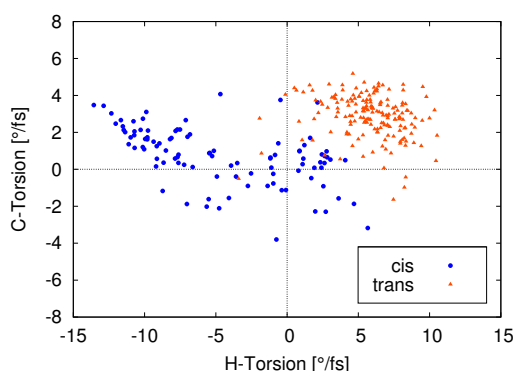


Abbildung 4.30: Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.

Zudem ist der Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des Zustandsüberganges und dem Photoprodukt erkennbar. Von 273 Trajektorien findet bei 153 (56 %) ein Zustands-

übergang an der ersten Annäherung statt, wobei 126 Trajektorien zum *trans*-Produkt führen, was einer tatsächlichen Ausbeute von 82 % an *trans*-Produkt entspricht. Die theoretische Ausbeute, bemessen an der Anzahl der Trajektorien mit positiver H-Torsion während der Annäherungen der Potentialflächen, liegt bei 88 %, 239 Trajektorien haben an der ersten Annäherung der Potentialflächen eine positive Phase der H-Torsion.

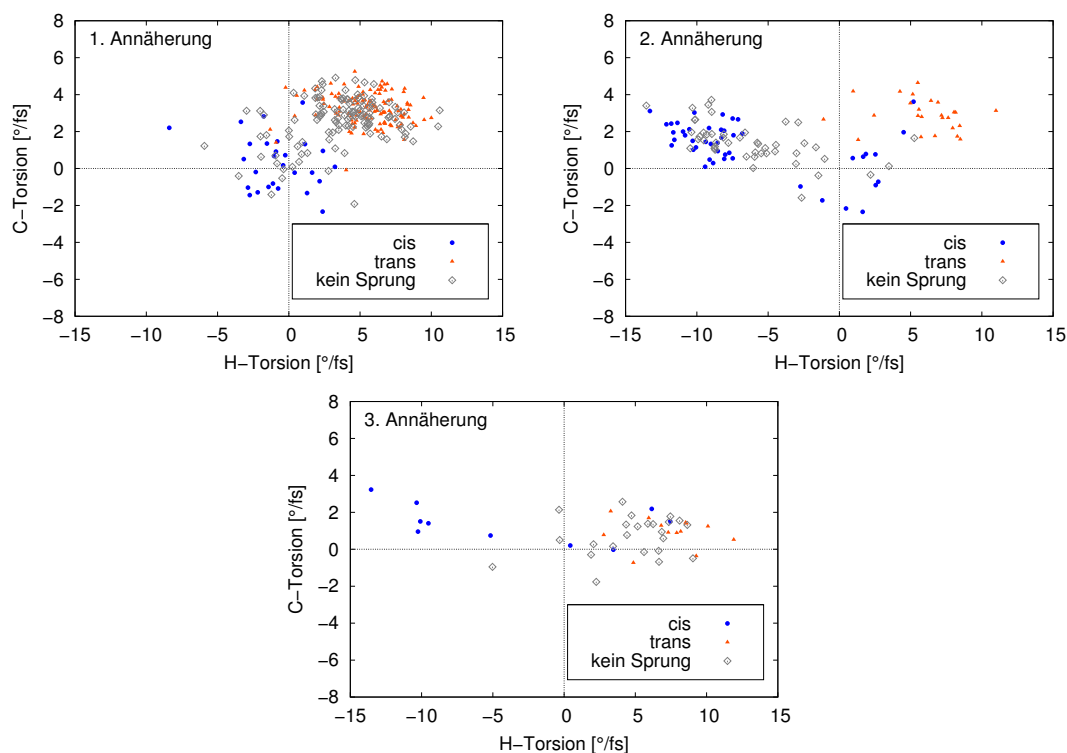


Abbildung 4.31: Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum *cis*-Produkt (blau) und *trans*-Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).

Bei der zweiten Annäherung findet eine Umkehr des Trends statt. Die theoretische Ausbeute liegt bei 31 %, von 120 Trajektorien haben 37 eine positive und 83 eine negative Phase der H-Torsion. Tatsächlich findet bei 73 Trajektorien ein Übergang von S_1 nach S_0 statt, wobei die Ausbeute an *trans*-Produkt bei 36 % (26 Trajektorien) liegt. Bei der dritten Annäherung überwiegen erneut die Trajektorien mit positiver Phase der H-Torsion (38 von 47 Trajektorien) und die theoretische Ausbeute an *trans*-Produkt liegt bei 81 %. Ein Zustandsübergang findet nur bei 23 Trajektorien statt, wovon 13 (57 %) zum *trans*-Produkt führen. Die restlichen 24 Trajektorien springen zu späteren Zeitpunkten. Auch in diesem Ensemble deutet der Verlauf der theoretischen Ausbeuten an den ersten

drei Annäherungen der Potentialflächen auf eine schnellere Dephasierung bezüglich der Annäherungen hin. Eine Hemmung der C-Torsion ist also auch ohne den elektronischen Einfluss des Lösungsmittels wahrscheinlich und beruht wohl auf sterischen Effekten. Ein genauerer Einblick ist durch die Berechnung der gemittelten Trajektorien möglich.

Gemittelte Trajektorien

Die Verläufe von C- und H-Torsion in den gemittelten Trajektorien (Abb. 4.32) zeigen ein zu den Ensembles in Wasser, Methanol und Gasphase analoges Verhalten. Sowohl bei den *trans*- wie auch bei den *cis*-Trajektorien folgt die C-Torsion der H-Torsion. Der Verlauf beider Torsionswinkel bei Trajektorien mit *trans*-Produkt ist dem in der Gasphase sehr ähnlich. Am Sprungpunkt weist die H-Torsion einen mittleren Wert von ca. 100° auf und entwickelt sich direkt zum Gleichgewichtswert von 180° . Die C-Torsion hat zum Zeitpunkt des Sprungs einen Wert von ca. 80° und folgt der H-Torsion anschließend mit einer Verzögerung von ca. 15 fs, bevor beide Winkel um den Gleichgewichtswert von 180° oszillieren.

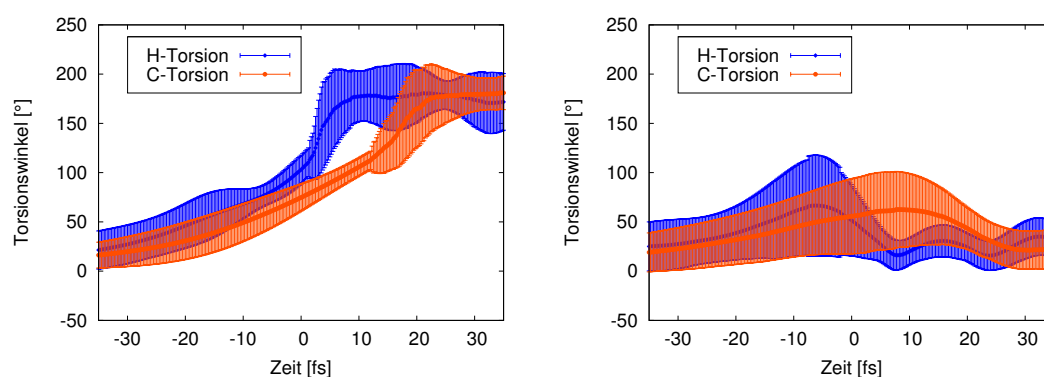


Abbildung 4.32: Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für *trans*-Trajektorien (links) und *cis*-Trajektorien (rechts).

Bei den gemittelten Verläufen für Trajektorien mit *cis*-Produkt erreicht die H-Torsion schon ca. 7 fs vor dem Zustandsübergang ihr Maximum von ca. 70° und entwickelt sich anschließend zum Gleichgewichtswert von 0° , welcher ca. 8 fs nach dem Sprung erreicht wird. Die C-Torsion erreicht ihr Maximum von ca. 70° erst 10 fs nach dem Sprung und den Gleichgewichtswert erst ca. 27 fs nach dem Sprung. Im Vergleich zur Gasphase ist deutlich zu erkennen, dass die Auslenkung beider Torsionen bei Trajektorien mit *cis*-Produkt weniger stark ausgeprägt ist als in der Gasphase. Die Maxima unterscheiden

sich um ca. 30° , was wiederum auf eine Dämpfung der Torsion hinweist. Der Vergleich mit dem Verlauf der gemittelten Trajektorie im Methanol-Ensemble zeigt, dass bei beiden Ensembles die C-Torsion in gleicher Weise gehemmt ist. Diese Tatsache weist auf einen sterischen Effekt des Lösungsmittels hin.

Die Varianzen von C- und H-Torsion in den gemittelten Trajektorien (Abb. 4.33, Seite 71) zeigen ebenfalls einen vergleichbaren Verlauf zu den anderen Systemen. Die Varianzen für beide Torsionen bei der gemittelten *trans*-Trajektorie zeigen vor dem Zustandsübergang einen Abfall, wobei die Varianz der H-Torsion ihr Minimum vor dem Zustandsübergang hat, die Varianz der C-Torsion hingegen erst danach. Der Verlauf zeigt, dass die Reaktion zum *trans*-Produkt aufgrund der relativ geringen Varianzen für beide Torsionen im angeregten Zustand gerichtet verläuft. Im Gegensatz dazu weisen die Varianzen der Trajektorien mit *cis*-Produkt Maxima um den Zeitpunkt des elektronischen Überganges auf. Die Bildung des *cis*-Produktes scheint demnach für eine größere Spanne der Torsionswinkel möglich zu sein, während die Zustandsübergänge bei Trajektorien mit *trans*-Produkt bei einer wesentlich engeren Winkelverteilung stattfinden.

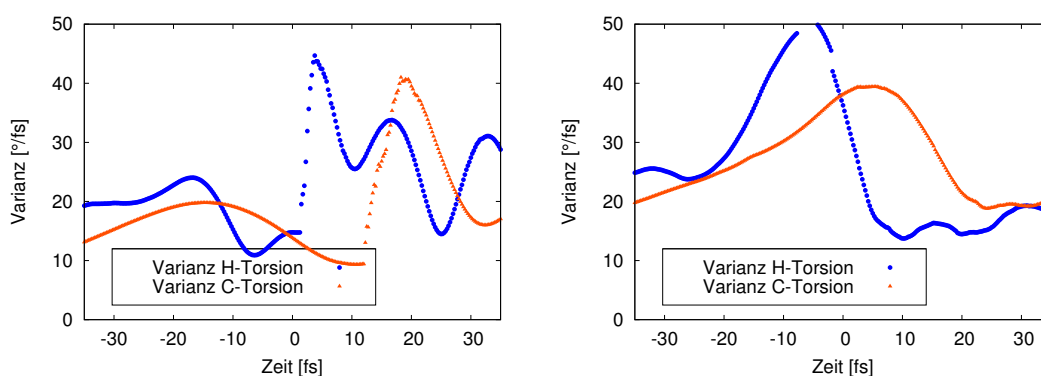


Abbildung 4.33: Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für *trans* (links) und *cis* (rechts).

Die Auftragung der momentanen Winkel zum Zeitpunkt des Sprungs (Abb. 4.34) bestätigt diese Annahme. Gut erkennbar ist die Bildung zweier Cluster, die durch die Symmetrie des Moleküls bedingt sind. Dabei ist ebenso wie in Gasphase ein Trend zu kleineren absoluten Werten der C-Torsion und größeren absoluten Werten der H-Torsion bei Trajektorien mit *trans*-Produkt zu beobachten. Bei *cis*-Trajektorien besteht ein Trend zu größeren absoluten Werten der C-Torsion und kleineren absoluten Werten der H-Torsion. Zudem findet ein Teil der Zustandsübergänge bei nur geringen Auslenkungen beider Torsionen statt. Hierbei wird ausnahmslos *cis*-Produkt gebildet. Dies entspricht

der Beobachtung in Gasphase, wobei der prozentuale Anteil an Trajektorien außerhalb der Cluster mit 16 % deutlich über dem Wert von 4 % in Gasphase liegt. Durch die Trajektorien außerhalb der Cluster erklärt sich die Vergrößerung der Varianz bei beiden Torsionswinkeln vor dem Zustandsübergang.

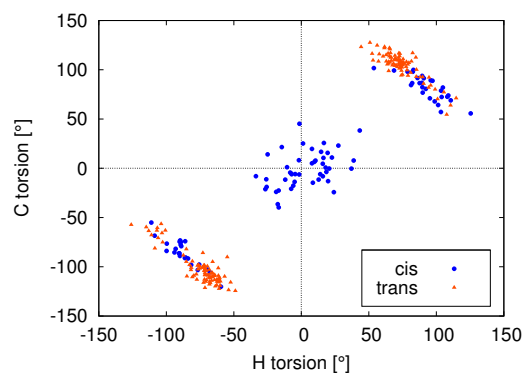


Abbildung 4.34: Korrelation zwischen den momentanen Winkeln von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.

5 Diskussion

5.1 Gasphase

Die Untersuchung der acht Ensembles (vgl. Tab. 3.1, Seite 38) für PSB3 in Gasphase zeigt, dass die Verteilungen der Reaktionszeiten nahezu übereinstimmen. Aufgrund dessen ist eine Unterscheidung der mittleren Reaktionszeit bei den Ensembles mit *Zero Point Energy* (ZPE) und thermischen Sampling ohne zusätzliche Anregung der H-Torsion nicht möglich. Wird die H-Torsion im Sampling angeregt, sind für beide Samplingmethoden Unterschiede auch nur innerhalb der Grenzen der statistischen Fehler erkennbar, jedoch können Trends beobachtet werden (vgl. Abb. 4.9, Seite 49). Bei den Ensembles, bei denen die Startkonfigurationen mittels thermischem Sampling erzeugt wurden, führt eine Anregung der *hydrogen out of plane* (HOOP) Moden durchgehend zu geringfügig kürzeren Reaktionszeiten für die untersuchten Anregungen. Beim ZPE Sampling verringert sich der steuernde Effekt der H-Torsion durch die Schwingungen der hochfrequenten C-H- und N-H-Bindungen, die zu einer hohen Gesamtenergie des Systems führen. Im Laufe der Trajektorie wird ein Teil dieser Energie auf andere Moden übertragen und die Anregung einzelner Moden somit überdeckt. Der Effekt einer Anregung zu Beginn der Trajektorie auf die Lebenszeit des PSB3 im ersten angeregten Zustand ist demnach für Vibrationsanregungen der HOOP-Moden mit $n \leq 3$ vernachlässigbar.

Der Effekt der Schwingungsanregung auf die Ausbeute an *trans*-Produkt (vgl. Abb. 4.10, Seite 50) ist für beide Methoden ebenfalls minimal. Die auftretenden geringfügigen Abweichungen bei den Ausbeuten werden wahrscheinlich durch mehr oder weniger günstige Kombinationen der Phasen von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges hervorgerufen. Hypothesen über einen deutlichen Einfluss der Sampling-Methode auf die Quantenausbeute wie von Keal *et al.*^[101] konnten durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die H-Torsion die produktbestimmende Koordinate ist. Die Auftragung der momentanen Phasengeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges (vgl. Abb. 4.11, Seite 51) zeigt, dass eine positive Phase der H-Torsion, also eine Vergrößerung des $\text{H}_{10}-\text{C}_3=\text{C}_4-\text{H}_{11}$ -Winkels, vornehmlich zum *trans*-Produkt führt, eine negative Phase hingegen bevorzugt zum *cis*-Produkt. Ein Zusammenhang zwischen der Phase der C-Torsion zu diesem Zeitpunkt und dem Photoprodukt wurde hingegen nicht beobachtet. Aufgrund des Zusammenhanges zwischen Reaktionskoordinate und C-Torsion findet die Mehrheit der Zustandsübergänge bei einer positiven Phase der C-Torsion statt.

Durch die Mittelung der Trajektorien getrennt nach *trans*- und *cis*-Produkt (vgl. Abb. 4.14, Seite 54) konnte der beschriebene Einfluss noch deutlicher dargestellt werden. Die Verläufe der beiden Torsionswinkel im Zeitraum von 35 fs vor bis 35 fs nach dem Übergang zeigen deutlich, dass in beiden Fällen die C-Torsion der H-Torsion folgt. Eine positive Phase der H-Torsion am Zustandsübergang führt zum *trans*-Produkt, während eine negative Phase zum *cis*-Produkt führt. Dieser Zusammenhang ist schon in einer früheren Studie beschrieben worden, bei der die H-Torsion künstlich eingestellt wurde^[97].

Ein weiterer Zusammenhang konnte zwischen der Lebenszeit des Moleküls im angeregten Zustand und dem Photoprodukt beobachtet werden. Die Auftragung der momentanen Phasen von H- und C-Torsion an den Minima der Energiedifferenz zwischen elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Zustand in Abbildung 4.13 (Seite 52) zeigt dies deutlich. Tritt der Zustandsübergang auf, während das Molekül zum ersten Mal in die Durchdringungsregion gelangt, besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes. Die Mehrheit der Trajektorien hat zu diesem Zeitpunkt eine positive Phase der H-Torsion, ebenso wie die C-Torsion. Wird der Durchdringungsraum verlassen, ohne dass ein elektronischer Übergang stattfindet, ist eine Umkehr der Phase der H-Torsion bei der nächsten Durchquerung des Durchdringungsraumes sehr wahrscheinlich. Die Mehrheit der Trajektorien hat zu diesem Zeitpunkt eine negative Phase der H-Torsion. Weitere Annäherungen führen zu einer weitgehenden Dephasierung von C-Torsion als Reaktionskoordinate und produktbestimmender H-Torsion. Demzufolge kommt es zu einer Randomisierung des Photoproduktes der Trajektorie.

Aufgrund der Ergebnisse der unterschiedlichen Ensembles lässt sich sagen, dass das thermische Sampling zur Beschreibung der Photoreaktion des PSB3 ebenso gut ist wie das ZPE Sampling. Der Vorteil des thermischen Samplings liegt in der Vermeidung

der ungünstigen hochfrequenten Schwingungen im Molekül und somit künstlich hohen klassischen Temperaturen bei der Dynamik, welche oftmals kleine Integrationsschritte erfordern, um innerhalb der akzeptablen Genauigkeitsgrenzen zu bleiben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ausbeute an *trans*-PSB3 hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflusst wird: die Zeit, die das Molekül im angeregten Zustand verweilt, und die Entwicklung der produktbestimmenden H-Torsion entlang der Reaktionskoordinate. Beide Eigenschaften hängen über die HOOP-Koordinate zusammen. Sie ist Teil des Verzweigungsraumes der konischen Durchdringung^[98], d. h. sie ist dafür verantwortlich, das Molekül zum Durchdringungsraum und wieder davon weg zu führen, unter der Voraussetzung, dass sich das PSB3 ausreichend weit entlang der Reaktionskoordinate entwickelt hat. Im Allgemeinen entwickeln sich C- und H-Torsion nach der elektronischen Anregung nahezu parallel entlang der Trajektorie im angeregten Zustand. Hierdurch erreicht die Mehrheit der Trajektorien den Durchdringungsraum bei der ersten Annäherung mit positiven Phasen für beide Torsionswinkel.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Schwingungsanregung der HOOP-Moden im Grundzustand, so wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wird, keinen Einfluss auf das Photoprodukt ausübt. Es wird die Vermutung nahe gelegt, dass eine Beeinflussung der Reaktion nur stattfinden kann, wenn die Anregung an einem bestimmten Punkt der Trajektorie stattfindet. Dieser Punkt ist erreicht, wenn die Entwicklung des Moleküls entlang der Reaktionskoordinate soweit fortgeschritten ist, dass eine schnelle Bewegung in Richtung der konischen Durchdringung durch die HOOP-Torsion möglich ist, also eine bestimmte Auslenkung der C-Torsion erreicht wurde. Findet die Anregung der HOOP-Moden vor der ersten Annäherung an die konische Durchdringung statt, sind C- und H-Torsion in Phase, d.h. die Winkel beider Torsionen werden größer, und die Ausbeute an *trans*-Produkt könnte erhöht werden.

5.2 Lösungsmittelleffekte

5.2.1 Wasser und Methanol als Lösungsmittelumgebung

Es konnte gezeigt werden, dass das Verhalten des Pentadienyliminium-Kations in Lösung dem in Gasphase prinzipiell sehr ähnlich ist. Für die mittlere Reaktionszeit und die Quantenausbeute wurden aber deutliche Abweichungen beobachtet. Für die beiden untersuchten Ensembles des PSB3 in den Lösungsmitteln Wasser und Methanol wurden mittlere Reaktionszeiten beobachtet, die im Vergleich zu denen in Gasphase signifikant erhöht sind (vgl. Tab. 4.1, Seite 67). Die Unterschiede für die mittleren Reaktionszeiten der Ensembles in Wasser und Methanol liegen jedoch nur geringfügig außerhalb der statistischen Fehler, wobei die Reaktion in Methanol etwas langsamer verläuft als in Wasser. Ein Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel auf die Ausbeute an *trans*-Produkt ist ebenfalls zu beobachten. In beiden Ensembles wird bedeutend weniger *trans*-Produkt gebildet als in der Gasphase. Der Unterschied zwischen den beiden Ensembles ist jedoch vernachlässigbar klein.

Auch in Lösungsmittelumgebung konnte gezeigt werden, dass die H-Torsion die produktbestimmende Koordinate bei der Photoisomerisierung des PSB3 ist. Dabei führt eine positive Phase der H-Torsion (Zunahme des Torsionswinkels) zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges bevorzugt zum *trans*-Produkt, während eine Abnahme des $H_{10}-C_3=C_4-H_{11}$ -Winkels im Allgemeinen zum *cis*-Produkt führt (s. Abb. 4.18, Seite 58 und 4.24, Seite 63). Im Gegensatz dazu ist ein Zusammenhang zwischen der Phase der C-Torsion zu diesem Zeitpunkt und dem Photoprodukt nicht ausgeprägt. Der Zusammenhang zwischen der $C_2-C_3=C_4-C_5$ -Torsion und der Reaktionskoordinate bewirkt, dass Zustandsübergänge bevorzugt bei positiver Phase der C-Torsion stattfinden. Die Mittelung von C- und H-Torsion getrennt für beide Photoprodukte (vgl. Abb. 4.20, Seite 60 für Wasser, Abb. 4.26, Seite 65 für Methanol) verdeutlicht den Einfluss der H-Torsion auf das Photoprodukt. Sowohl für das *trans* - als auch für das *cis*-Produkt zeigen die Verläufe der beiden Torsionswinkel in der Nähe des Zustandsüberganges, dass die H-Torsion die produktbestimmende Koordinate ist und die C-Torsion der H-Torsion mit einem zeitlichen Abstand von ca. 20 fs folgt. Die Verläufe weisen jedoch auf eine, im Vergleich zur Gasphase, gehemmte Bewegung der Torsionswinkel in Lösungsmittelumgebung hin. Die Maxima der C-Torsion sind für beide Photoprodukte mit ca. 20° in

Wasser und ca. 30° in Methanol deutlich geringer ausgeprägt als in Gasphase und lassen auf einen sterischen Einfluss des Lösungsmittels schließen.

Der in Gasphase beobachtete Zusammenhang zwischen der Lebenszeit des Moleküls im angeregten Zustand und dem Photoprodukt ist auch in beiden Lösungsmitteln ausgeprägt. Durch die Auftragung der momentanen Phasen von C- und H-Torsion an den ersten drei Annäherungen der beteiligten Potentialflächen (vgl. Abb. 4.19, Seite 59 für Wasser und Abb. 4.25, Seite 64 für Methanol) wird dies verdeutlicht. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes ist beim ersten Durchqueren des Durchdringungsraumes aufgrund der positiven Phasen von C- und H-Torsion zu diesem Zeitpunkt erhöht. Ebenso wie in Gasphase erfolgt bei der zweiten Durchquerung des Durchdringungsraumes eine Umkehr diese Trends. Bei der Mehrheit der Trajektorien sind C- und H-Torsion außer Phase und die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *cis*-Produktes steigt erheblich. Bei weiteren Durchquerungen des Durchdringungsraumes ist eine weitgehende Dephasierung der beiden Torsionswinkel zu beobachten. Hierdurch gleichen sich die Wahrscheinlichkeiten für die Bildung von beiden Photoprodukten an.

In beiden Ensembles zeigt jedoch die Entwicklung der theoretischen Ausbeuten für die ersten drei Annäherungen an die konische Durchdringung, dass die Lösungsmittelumgebung zu einer schnelleren Dephasierung der beiden Torsionswinkel bezüglich der Annäherungen führt. Zudem erfolgen anteilig weniger Zustandsübergänge bei der ersten Durchquerung des Durchdringungsraumes (56 % in Wasser, 37 % in Methanol) im Vergleich zur Reaktion in Gasphase (77 %).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Photoisomerisierung des Pentadienyliminium-Kations durch die verwendete Lösungsmittelumgebung beeinflusst wird. Es findet eine Erhöhung der mittleren Reaktionszeit und eine Verringerung der Ausbeute an *trans*-Produkt statt, wobei zwischen den untersuchten Lösungsmitteln, Wasser und Methanol, nur marginale Unterschiede bestehen. Ähnliche Effekte wurden auch bei experimentellen Untersuchungen am Retinal beobachtet, jedoch ist sowohl die Erhöhung der mittleren Reaktionszeit als auch die Verringerung der Quantenausbeute durch eine Lösungsmittelumgebung beim Retinal sehr viel stärker ausgeprägt. Ein Vergleich zur Untersuchung der Photoreaktion in der Gasphase andererseits zeigt signifikante Unterschiede.

5.2.2 Methanol ohne Ladungen

Das Ensemble mit Pentadienyliminium-Kation in Methanol ohne Berücksichtigung der Ladungen der Lösungsmittelatome in der Wellenfunktion des PSB3 sollte Aufschluss darüber geben, ob die beobachteten Trends in Lösungsumgebung durch sterische oder elektronische Einflüsse hervorgerufen werden. Durch die Prozedur werden die elektronischen Einflüsse des Lösungsmittels auf das PSB3 komplett eliminiert, sterische Einflüsse werden aber weiterhin in voller Höhe berücksichtigt.

Die mittlere Reaktionszeit in diesem Ensemble ist signifikant größer als die in Gasphase. Auch die Quantenausbeute ist deutlich herabgesetzt. Dennoch sind die beobachteten Effekte nicht so stark ausgeprägt wie bei den anderen Ensembles in Lösungsmittel (vgl. Tab. 4.1, Seite 67). Der Einfluss der H-Torsion auf das Photoprodukt der Reaktion konnte durch die Auftragung der momentanen Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges (vgl. Abb. 4.30, Seite 68) gezeigt werden. Sie zeigt, dass eine positive Phase der H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges bevorzugt zur Bildung des *trans*-Produktes führt, wohingegen eine negative Phase der H-Torsion zu diesem Zeitpunkt vornehmlich zur Bildung des *cis*-Produktes führt. Ein Zusammenhang zwischen C-Torsion und dem Photoprodukt wurde nicht beobachtet, was von dem direkten Zusammenhang zwischen der C-Torsion und der Reaktionskoordinate herrührt.

Die Mittellung von C- und H-Torsion getrennt für *cis*- und *trans*-Produkt in Abbildung 4.32 (Seite 70) zeigt ebenfalls den produktbestimmenden Einfluss der H-Torsion. Für beide Photoprodukte wird beobachtet, dass die C-Torsion der H-Torsion folgt. Die prinzipiellen Verläufe der Kurven der vorangegangenen Ensembles werden auch hier beobachtet. Auch in diesem Ensemble ist zu beobachten, dass die C-Torsion im Vergleich zur Gasphase gehemmt ist. Diese Hemmung liegt in der gleichen Größenordnung wie unter Berücksichtigung der Ladungen der Lösungsmittelmoleküle in Methanol.

Auch der Zusammenhang zwischen Photoprodukt und Verweildauer des Moleküls im angeregten Zustand konnte bei diesem Ensemble beobachtet werden. Der Wechsel von positiver zu negativer Phase der H-Torsion von der ersten zur zweiten Annäherung an die konische Durchdringung findet wie in den anderen Ensembles statt. Der Verlauf der theoretischen Ausbeuten zeigt wie bei den Ensembles in Wasser und Methanol ei-

ne schnellere Dephasierung der beiden Torsionswinkel bezüglich der Durchquerungen des Durchdringungsraumes und weist somit auf eine sterische Hinderung der C-Torsion hin.

Generell können für die Effekte der verwendeten Lösungsmittel sterische und elektronische Einflüsse in Frage kommen. Die Verläufe von C- und H-Torsion der gemittelten Trajektorien bei den Ensembles in Wasser und Methanol weisen darauf hin, dass sterische Effekte des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle für die Reaktion spielen. Die Ergebnisse dieses Ensembles zeigen, dass die Lösungsmittelleffekte beim PSB3 zum größten Teil sterisch geartet sind. Sowohl bei der Berücksichtigung der Ladungen der Lösungsmittelatome als auch ohne deren Berücksichtigung ist eine im Vergleich zur Gasphase signifikante Verlängerung der Reaktionszeit und eine erhebliche Verringerung der Quantenausbeute beobachtet worden. Die Unterschiede zwischen Methanol mit und ohne Punktladungen sind im Vergleich zu den Unterschieden beider Ensembles zu den thermischen und ZPE Ensembles in Gasphase geringer. Zudem kann bei den gemittelten Trajektorien deutlich die Hinderung der C-Torsion im Vergleich zur Gasphase beobachtet werden. Aufgrund der Unterschiede in den beiden Ensembles kann der Einfluss elektronischer Effekte bei polaren Lösungsmitteln abschließend jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Am Retinal konnte gezeigt werden, dass die elektrostatische Einbettung für eine korrekte Beschreibung der chemikophysikalischen Eigenschaften ausreichend ist^[70]. Dennoch sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich nur um eine Näherung handelt, deren Ergebnisse von den für die QM-Region verfügbaren Kraftfeldparametern abhängig ist^[102].

5.3 Resümee

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Pentadienyliminium-Kation als Minimalmodell für die Simulation von Lösungsmittelleffekten geeignet ist. Es bietet einen guten Kompromiss zwischen Modellgröße und der Wahl eines hohen quantenchemischen Levels und erlaubt somit gute statistische Aussagen, da eine große Zahl verschiedener Trajektorien gerechnet werden kann. Die beim Retinal experimentell zu beobachtenden Lösungsmittelleffekte konnten so tendenziell wiedergegeben werden. Ebenso konnten für alle untersuchten Ensembles grundlegende Zusammenhänge zwischen der Dynamik des Moleküls und dem Photoprodukt der Isomerisierung verdeutlicht werden.

Der produktbestimmende Einfluss der H-Torsion ist sowohl durch die Auftragung der momentanen Phasen der Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Zustandsüberganges als auch durch die Berechnung gemittelter Trajektorien gut herausgearbeitet worden. Ebenso konnte gezeigt werden, dass ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Verweildauer des PBS3 im angeregten Zustand S_1 und dem Photoprodukt besteht. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des *trans*-Produktes sinkt dabei mit zunehmender Verweildauer in S_1 .

Die Ergebnisse zeigen, dass polare Lösungsmittel wie Wasser und Methanol auch bei dem kleinen Modell PBS3 einen Effekt auf die Photoisomerisierung ausüben. Dieser Effekt ist größtenteils sterischer Natur, elektronische Effekte konnten durch die vorliegende Arbeit nicht vollständig widerlegt werden. Die korrekte Beschreibung der chemikophysikalischen Eigenschaften des Retinals mit der gewählten Näherung lässt aber darauf schließen, dass elektronische Effekte eine eher kleine Rolle spielen. Die sterische Hinderung der $C_2-C_3=C_4-C_5$ -Torsion führt zu einer längeren Verweildauer des Moleküls im angeregten Zustand. Aufgrund der direkten Kopplung der C-Torsion mit der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate wird die konische Durchdringung bei einer sterischen Hinderung der C-Torsion im Mittel langsamer erreicht. Hierdurch findet eine Verlängerung der Reaktionszeit statt. Die längere Verweildauer des Moleküls im Zustand S_1 führt gleichzeitig zu einer einfacheren Dephasierung von C- und H-Torsion bis zum ersten Erreichen des Durchdringungsraumes. Die Abnahme der theoretischen Ausbeuten an *trans*-Produkt, also der Anteil der Trajektorien mit positiver H-Torsion zum Zeitpunkt der Annäherungen der Potentialflächen, bei der ersten Annäherung bei den Ensembles in Lösungsmittel im Vergleich zur Gasphase macht dies deutlich. Hierdurch wird die Quantenausbeute an *trans*-Produkt verringert.

Der Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten der einzelnen Ensembles (vgl. Abb. 4.7, Seite 48, Abb. 4.17, Seite 57, Abb. 4.23, Seite 62 und Abb. 4.29, Seite 68) zeigt im Bereich zwischen 0 und 50 fs ein bei allen Ensembles sehr ähnliches Verhalten. Es ist anzunehmen, dass bei Trajektorien, bei denen in diesem Zeitfenster ein Zustandsübergang stattfindet, eine günstige Kombination von Molekülgeometrie und Startgeschwindigkeiten vorliegt, die zu einer stark gerichteten Bewegung entlang der Reaktionskoordinate in Richtung der konischen Durchdringung führt. Hierdurch bleibt die Reaktion unbeeinflusst von Umgebungseffekten. Unterschiede bei den Verläufen sind erst bei Reaktionszeiten von 50 bis 350 fs zu beobachten. Demnach können Lösungsmittelleffekte nur eine Rolle spielen, wenn nach der elektronischen Anregung die Kombination von Molekülgeometrie

und Kerngeschwindigkeiten die stark gerichtete Bewegung entlang der Reaktionskoordinate zur konischen Durchdringung nicht ermöglichen und dadurch die Verweildauer im angeregten Zustand ausreichend lang ist.

Überträgt man die erhaltenen Ergebnisse auf das Retinal, lässt sich die sehr starke Erhöhung der Reaktionszeit des Retinals in Lösungsmittel erklären. Aufgrund der Größe der an die 11-*cis*-Doppelbindung des Retinals gebundenen Kohlenstoffketten benötigt die Torsion um diese Bindung erheblich mehr Raum, als die C-Torsion des in dieser Arbeit untersuchten Modells. Durch *ab initio* Molekulardynamiksimulationen^[98,103] konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion im Protein die Isomerisierung über den raumsparenden *bicyclic pedal* Mechanismus abläuft und dabei der produktbestimmende Einfluss der H-Torsion beobachtet werden kann. Im Gegensatz zur Reaktion im Protein liegt aber in Lösungsmitteln keine Vorverdrillung des Moleküls vor, die den Reaktionsmechanismus auf diese Weise begünstigt. Frühere semiklassische Simulationen haben gezeigt, dass hierdurch sowohl in Gasphase wie auch in Methanol die Bindungsselektivität und die Effizienz der Reaktion wegfallen^[104], wodurch die Wahrscheinlichkeit für Mechanismen mit größerem Raumanspruch ansteigt. Die sterische Hinderung des Lösungsmittels nimmt deshalb hier stark zu und damit auch die damit verbundenen Effekte auf die Reaktionszeit und die Quantenausbeute. Bei einer stark ausgeprägten sterischen Beeinflussung der Reaktion ist es zudem wahrscheinlich, dass der produktbestimmende Einfluss der H-Torsion durch die sterischen Effekte des Lösungsmittels verringert wird und somit trotz positiver Phase der H-Torsion die Rückreaktion zum 11-*cis*-Produkt bevorzugt ist.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Okada, T.; Fujiyoshi, Y.; Silow, M.; Navarro, J.; Landau, E. M.; Shichida, Y. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5982–5987.
- [2] Menon, S. T.; Han, M.; Sakmar, T. P. *Physiol. Rev.* **2001**, *81*, 1659–1688.
- [3] Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemie*; Elsevier GmbH: München, 2007.
- [4] Müller, W.; Frings, S. *Tier- und Humanphysiologie*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2009.
- [5] Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Biochemie*, 4th ed.; Springer Verlag: Berlin Heidelberg, 2009.
- [6] Rando, R. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1881–1896.
- [7] Baylor, D. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 560–565.
- [8] Hubbard, R.; Kropf, A. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1958**, *44*, 130–139.
- [9] Wald, G. *Science* **1968**, *162*, 230–239.
- [10] Okada, T.; Ernst, O. P.; Palczewski, K.; Hofmann, K. P. *Trends Biochem. Sci.* **2001**, *26*, 318–324.
- [11] Kandori, H. *cis-trans Isomerization in Biochemistry*; Dugave, C., Ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2006; Chapter Retinal Binding Proteins.

- [12] Hasegawa, J.; Fujimoto, K. J.; Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3106–3115.
- [13] Birge, R. R. *Biochimica et Biophysica Acta* **1990**, *1016*, 293–327.
- [14] Sauer, M.; Tinnefeld, P. *Optik & Photonik* **2007**, *2*, 45–48.
- [15] Hampp, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755–1776.
- [16] Birge, R. R.; Gillespie, N. B.; Izaguirre, E. W.; Kusnetzow, A.; Lawrence, A. F.; Singh, D.; Song, Q. W.; Schmidt, E.; Stuart, J. A.; Seetharaman, S.; Wise, K. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10746–10766.
- [17] Sanio, M.; Ph.D. thesis; Philipps-Universität Marburg; 2000.
- [18] Dugave, C.; Demange, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532.
- [19] Zhao, Y.; Wu, J.; Huang, W.; Ding, J. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 491–495.
- [20] Hampp, N.; Fischer, T.; Neebe, N. *Proc. SPIE 4677* **2002**, 121–128.
- [21] Hampp, N.; Oesterhelt, D. *Bacteriorhodopsin and its potential in technical applications*; Wiley VCH: Weinheim, 2004.
- [22] Stingl, K.; et al. *Proc. R. Soc. B* **2013**, *280*, 20130077.
- [23] Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*, 4th ed.; Wiley VCH: Weinheim, 2006.
- [24] Garavelli, M.; Celani, P.; Bernardi, F.; Robb, M. A.; Olivucci, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6891–6901.
- [25] Gonzalez-Luque, R.; Garavelli, M.; Merchan, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A.; Olivucci, M. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 9379–9384.
- [26] Kim, J. E.; Tauber, M. J.; Mathies, R. A. *Biochemistry* **2001**, *40*, 13774–13778.

- [27] Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, *254*, 412–415.
- [28] Becker, R. S.; Freedman, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1477–1485.
- [29] Kandori, H.; Katsuta, Y.; Ito, M.; Sasabe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2669–2670.
- [30] Kukura, P.; McCamant, D. W.; Yoon, S.; Wandschneider, D. B.; Mathies, R. A. *Science* **2005**, *310*, 1006–1009.
- [31] Szymczak, J. J.; Barbatti, M.; Lischka, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11907–11918.
- [32] Okada, T.; Sugihara, M.; Bondar, A.-N.; Elstner, M.; Entel, P.; Buss, V. *J. Mol. Bio.* **2004**, *342*, 571–583.
- [33] Warshel, A. *Nature* **1976**, *260*, 679–683.
- [34] Warshel, A.; Barboy, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1469–1476.
- [35] Liu, R. S. H.; Asato, A. E. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, *82*, 259–263.
- [36] Liu, R. S. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555–562.
- [37] Szymczak, J.; Barbatti, M.; Lischka, H. *J. Chem. Theory Comput* **2008**, *4*, 1189–1199.
- [38] Röhrig, U. F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U. *cis-trans Isomerization in Biochemistry*; Dugave, C., Ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2006; Chapter In Silico Dynamic Studies of *Cis-Trans* Isomerization in Organic and Biological Systems.
- [39] Migani, A.; Robb, M. A.; Olivucci, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2804–2808.
- [40] Tannor, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics - A Time-Dependent Perspective*; University Science Books: Sausalito, California, 2007.

- [41] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2004.
- [42] Levine, I. *Quantum Chemistry*, 6th ed.; Prentice Hall: New Jersey, USA, 2008.
- [43] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. d. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [44] Roos, B. O. *European Summerschool in Quantum Chemistry Book II*; Roos, B. O.; Widmark, P.-O., Eds.; Chemical Centre Printshop: Lund, SWE, 1999; Chapter Multiconfigurational (MC) Self-Consistent (SCF) Theory, pp 307–388.
- [45] Weyl, H. *Gruppentheorie und Quantenmechanik*; Hirzel: Leipzig, 1928.
- [46] Groenhof, G.; Schäfer, L. V.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A. *Handbook of Molecular Biophysics: Methods and Applications*; Bohr, H. G., Ed.; Wiley-VCH: Berlin, 2009; Chapter Excited State Dynamics in Biomolecules.
- [47] Yarkony, D. R. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*; Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H., Eds.; Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 15; World Scientific: Singapore, 2004; Chapter Conical Intersections: Their Description and Consequences, pp 41–127.
- [48] Kendrick, B. K. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*; Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H., Eds.; Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 15; World Scientific: Singapore, 2004; Chapter Geometric Phase Effects in Chemical Reaction Dynamics, pp 521–553.
- [49] Migani, A.; Olivucci, M. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*; Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H., Eds.; Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 15; World Scientific: Singapore, 2004; Chapter Conical Intersections and Organic Reaction Mechanism, pp 271–320.
- [50] Robb, M. A. *Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment*; Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H., Eds.; Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 17; World Scientific: Singapore, 2011; Chapter Conical Intersections in Organic Photochemistry, pp 3–50.

- [51] Zimmermann, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1566–1567.
- [52] Salem, L.; Leforestier, C.; Segal, G.; Wetmore, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 479–487.
- [53] Barbatti, M.; Shepard, R.; Lischka, H. *Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment*; Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H., Eds.; Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 17; World Scientific: Singapore, 2011; Chapter Computational and Methodological Elements for Nonadiabatic Trajectory Dynamics Simulations of Molecules, pp 415–462.
- [54] Groenhof, G.; Schäfer, L. V.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A. *Encyclopedia of Applied Physics*; Bohr, H. G., Ed.; Wiley-VCH: Berlin, 2009; Chapter Excited State Dynamics in Biomolecules.
- [55] Manthe, U.; Koeppel, H. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1658–1669.
- [56] Tully, J. C.; Preston, R. K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 562.
- [57] Tully, J. C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061–1071.
- [58] Hammes-Schiffer, S.; Tully, J. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4657–4667.
- [59] Tully, J. C. *Faraday Discuss.* **1998**, *110*, 407–419.
- [60] Herman, M. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 754–763.
- [61] Pittner, J.; Lischka, H.; Barbatti, M. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 147–152.
- [62] Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, 2nd ed.; Pearson Prentice Hall: New Jersey, USA, 2001.
- [63] Warshel, A.; Levitt, M. *J. Mol. Bio.* **1976**, *103*, 227–249.
- [64] Solt, I.; Kulhanek, P.; Simon, I.; Winfield, S.; Payne, M. C.; Csanyi, G.; Fuxreiter, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5728–5735.
- [65] Warshel, A.; Weiss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6218.

- [66] Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357–19363.
- [67] Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct.* **1999**, *461-462*, 1–21.
- [68] Vreven, T.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *24*, 760–769.
- [69] Vreven, T.; Byun, K. S.; Komaromi, I.; Dapprich, S.; J. A. Montgomery, J.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 815–826.
- [70] Altoe, P.; Stenta, M.; Bottoni, A.; Garavelli, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 219–240.
- [71] Heyden, A.; Lin, H.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2231–2241.
- [72] Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580–10594.
- [73] Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700–733.
- [74] Woo, T. K.; Cavallo, L.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307–313.
- [75] Singh, U. C.; Kollmann, P. A. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 718–730.
- [76] Thery, V.; Rinaldi, D.; Rivail, J.-L.; Maignet, B.; Ferenczy, G. G. *J. Comput. Chem.* **1994**, *11*, 269–282.
- [77] Gao, J.; Amara, P.; Alhambra, C.; Field, M. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4714–4721.
- [78] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.
- [79] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637–49.
- [80] Sherwood, P. *Modern Methods and Algorithms for Quantum Chemistry, Proceedings, Second Edition*; Grotendorst, J., Ed.; John von Neumann Institute for Com-

- puting: Jülich, 2000; Chapter Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Approaches, pp 285–305.
- [81] Lyne, P. D.; Hodoscek, M.; Karplus, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3462–3471.
- [82] Turner, A. J.; Moliner, V.; Williams, I. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1323–1331.
- [83] Stanton, R. V.; Hartsough, D. S.; Merz Jr, K. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11868.
- [84] Bo, C.; Maseras, F. *Dalton Trans.* **2008**, 2911–2919.
- [85] Ruckebauer, M.; Barbatti, M.; ans T. Muller, B. S.; Lishka, H. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 12585–12590.
- [86] Duan, Y.; Wu, C.; Chowdhury, S.; Lee, M. C.; Xiong, G.; Zhang, W.; Yang, R.; Cieplak, P.; Luo, R.; Lee, T.; Caldwell, J.; Wang, J.; Kollmann, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1999–2012.
- [87] Lee, M. C.; Duan, Y. *Proteins* **2004**, *55*, 620–634.
- [88] Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. C.; Kollmann, P. A.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [89] Frisch, M. J.; et al.; *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.; Wallingford CT; 2004.
- [90] Case, D. A.; et al.; *AMBER 11*; University of California, San Francisco; 2010.
- [91] Werner, H.-J.; et al.; *MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs*, see <http://www.molpro.net/>; 2008.
- [92] Knowles, P.; Werner, H.-J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259–267.
- [93] Werner, H.-J.; Knowles, P. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053–5063.
- [94] Student *Biometrika* **1908**, *6*, 1–25.

- [95] Fisher, R. A. *Metron* **1925**, 5, 90–104.
- [96] Weingart, O.; Shapiro, I.; Buss, V. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 3782–3788.
- [97] Weingart, O. *Chem. Phys.* **2008**, 349, 348–355.
- [98] Weingart, O.; Altoe, P.; Stenta, M.; Bottoni, A.; Orlandi, G.; Garavelli, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3645–3648.
- [99] Weingart, O.; Migani, A.; Olivucci, M.; Robb, M. A.; Buss, V.; Hunt, P. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4685–4693.
- [100] Kandori, H.; Shichida, Y.; Yoshizawa, T. *Biochemistry* **2001**, 66, 1197–1209.
- [101] Keal, T. W.; Wanko, M.; Thiel, W. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, 123, 145–156.
- [102] Lin, H.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 185–199.
- [103] Polli, D.; Altoe, P.; Weingart, O.; Spillane, K. M.; Manzoni, C.; Brida, D.; Tomasello, G.; Orlandi, G.; Kukura, P.; Mathies, R. A.; Garavelli, M.; Cerullo, G. *Nature* **2010**, 467, 440–443.
- [104] Li, X.; Chung, L. W.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2694–2698.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

0.1	Schematische Darstellung des Pentadienyliminium-Kations mit Nummerierung der Atome.	1
1.1	Schematische Darstellung des Rhodopsins mit Chromophor nach ^[1]	4
1.2	Schematische Darstellung von Stäbchen und Zapfenzellen (links nach ^[7]) und schematischer Aufbau der Netzhaut (rechts).	5
1.3	Isomerisierung des 11- <i>cis</i> -Retinals (A) zur all- <i>trans</i> -Form (B).	6
2.1	Vereinfachte Darstellung eines Jablonski-Diagramms mit elektronischer Anregung (A, blau), Fluoreszenz (F, rot), Phosphoreszenz (P, grün) und <i>Intersystem Crossing</i> (ISC, schwarz).	10
2.2	Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen für die Photoisomerisierung des Retinals an einem Modellmolekül. a) <i>one-bond-flip</i> b) <i>bicycle pedal</i> c) <i>hula twist</i> d) <i>folding table</i> (nach ^[31]).	11
2.3	Berechnetes HOMO (links) und LUMO (rechts) des PSB3 (CASSCF 6-31G*), N-Terminus jeweils links.	12
2.4	Schematische Darstellung der Einteilung in verschiedenen Orbital-Typen bei einer CASSCF-Rechnung.	20
2.5	Beispiele für unterschiedliche Topologien einer konischen Durchdringung. a) zeigt einen spitzen Doppelkegel (<i>peaked</i>), b) zeigt einen geneigten Kegel (<i>tilted</i>), der zu einem Reaktionsabbruch führt.	23
2.6	Beispiele für den Verlauf einer erfolgreichen Photoreaktion. a) zeigt einen Verlauf mit energetischer Barriere im angeregten Zustand, b) einen Verlauf ohne energetische Barriere im angeregten Zustand.	24

2.7	Schematische Darstellung der Einteilung in die unterschiedlichen Teilsysteme bei einer QM/MM-Rechnung.	31
2.8	Schematische Darstellung des Einbaus eines Linkatoms L_1 (orange) an der Grenzregion der Teilsysteme High (dunkelblau) und Medium (hellblau). .	32
2.9	Schema einer QM/MM-Rechnung am Beispiel des Programmpakets COBRAMM.	33
4.1	Vergleich der Diederwinkelverteilungen im ZPE Sampling (orange) und thermischen Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).	43
4.2	Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen bei verschiedenen Anregung der HOOP-Moden für die C-Torsion (links, orange) und H-Torsion (rechts, blau) beim ZPE Sampling.	44
4.3	Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen bei verschiedenen Anregung der HOOP-Moden für die C-Torsion (links, orange) und H-Torsion (rechts, blau) beim thermischen Sampling.	45
4.4	Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen in Wasser (orange) und Methanol (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts). .	46
4.5	Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen aus MD Simulationen (orange) und thermischen Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).	47
4.6	Vergleich der auf 1 normierten Diederwinkelverteilungen aus MD Simulationen (orange) und ZPE Sampling (blau) für die C-Torsion (links) und H-Torsion (rechts).	47
4.7	Überlebenswahrscheinlichkeit für alle Trajektorien (schwarz), Trajektorien mit <i>trans</i> -Produkt (orange) und <i>cis</i> -Produkt (blau).	48
4.8	Reaktionszeiten aufgeteilt in <i>cis</i> - (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) für alle Trajektorien in Gasphase.	49
4.9	Gemittelte Reaktionszeiten mit einem Vertrauensintervall von 95 % für ZPE und thermische Ensembles mit und ohne Anregung der HOOP-Moden. .	49
4.10	Ausbeute an <i>trans</i> -Produkt für ZPE Ensembles (blau) und thermische Ensembles (orange) mit und ohne Anregung der HOOP-Moden. Die Anregung der HOOP-Moden ist in Einheiten der Schwingungsquanten angegeben.	50

4.11	Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs für Trajektorien mit <i>cis</i> -Produkt (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange).	51
4.12	Korrelation zwischen den momentanen Winkeln von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.	51
4.13	Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum <i>cis</i> -Produkt (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).	52
4.14	Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für <i>trans</i> -Trajektorien (links) und <i>cis</i> -Trajektorien (rechts).	54
4.15	Varianzen für die H-Torsionswinkel der gemittelten Trajektorien getrennt für die einzelnen Ensembles. Klassisches Sampling links (<i>cis</i> oben, <i>trans</i> unten) und ZPE Sampling rechts (<i>cis</i> oben, <i>trans</i> unten).	55
4.16	Reaktionszeiten aufgeteilt in <i>cis</i> - (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) für alle Trajektorien ohne Lösungsmittel.	56
4.17	Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in wässriger Lösung (blau) und in Gasphase (orange).	57
4.18	Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.	58
4.19	Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum <i>cis</i> -Produkt (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).	59
4.20	Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für <i>trans</i> -Trajektorien (links) und <i>cis</i> -Trajektorien (rechts).	60
4.21	Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für <i>trans</i> (links) und <i>cis</i> (rechts).	61
4.22	Reaktionszeiten aufgeteilt in <i>cis</i> - (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) für Trajektorien mit Methanol als Lösungsumgebung.	61
4.23	Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in Methanol (blau), Wasser (schwarz) und in Gasphase (orange).	62

4.24	Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.	63
4.25	Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum <i>cis</i> -Produkt (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).	64
4.26	Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für <i>trans</i> -Trajektorien (oben) und <i>cis</i> -Trajektorien (unten).	65
4.27	Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für <i>trans</i> (links) und <i>cis</i> (rechts).	65
4.28	Reaktionszeiten aufgeteilt in <i>cis</i> - (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) für Trajektorien mit Methanol als Lösungsmittelumgebung ohne Berücksichtigung der Ladungen.	67
4.29	Vergleich der Überlebenswahrscheinlichkeiten im ersten angeregten Zustand für Trajektorien in Methanol ohne Ladungen (blau), Methanol (orange) und in Gasphase (schwarz).	68
4.30	Korrelation zwischen den Winkelgeschwindigkeiten von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.	68
4.31	Korrelation der Phasengeschwindigkeiten der C- und H-Torsion an der 1. (oben links), 2. (oben rechts) und 3. (unten) Annäherung der beiden Potentialflächen ($\Delta E < 13$ kcal/mol) für Trajektorien mit Zustandsübergang zum <i>cis</i> -Produkt (blau) und <i>trans</i> -Produkt (orange) und ohne Zustandsübergang an der entsprechenden Annäherung (grau).	69
4.32	Gemittelter Verlauf von C- und H-Torsion mit Standardabweichung für <i>trans</i> -Trajektorien (links) und <i>cis</i> -Trajektorien (rechts).	70
4.33	Varianzen für die H- (blau) und C-Torsionswinkel (orange) der gemittelten Trajektorien getrennt für <i>trans</i> (links) und <i>cis</i> (rechts).	71
4.34	Korrelation zwischen den momentanen Winkeln von C- und H-Torsion zum Zeitpunkt des Sprungs.	72

7.2 Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der Ensembles in Gasphase mit Kurzbezeichnung und Angabe der Anregungsenergie der HOOP-Moden.	38
4.1	Übersicht über die mittleren Reaktionszeiten und Quantenausbeuten für PBS3 in Gasphase bei ZPE und thermischem Sampling, in verschiedenen Lösungsmittelumgebungen und experimentell ermittelte Daten für Retinal im Protein und in Methanol. ^[26,27,29,100]	67

7.3 Abkürzungsverzeichnis

BO	Born-Oppenheimer
BP	<i>bicycle pedal</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
COBRAMM	Computations at Bologna Relating Ab-initio and Molecular Mechanics Methods
EVB	<i>empirical valence bond</i>
FT	<i>folding table</i>
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HOOP	<i>hydrogen out of plane</i>
HT	<i>hula twist</i>
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MCSCF	Multikonfigurations <i>Self Consistent Field</i>
MEP	<i>minimal energy path</i>
MM	Molekular Mechanik
MO	Molekülorbital
OBf	<i>one-bond-flip</i>
PES	<i>potential energy surface</i>
PSB3	Pentadienyliminium-Kation
QM	Quantenmechanik
RHF	<i>Restricted</i> Hartree-Fock
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SH	<i>Surface Hop</i>
TFS	Tully's <i>fewest switches</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

7.4 Speicherorte

Die Originaldaten der vorliegenden Dissertation befinden sich auf dem Cluster des Arbeitskreises Theoretische Chemie der Universität Duisburg-Essen in folgenden Verzeichnissen (Stand 16.07.2013):

Sampling

Sampling	Speicherort
ZPE-GZ	/home/nklaffki/sampling/ZPE/ZPE-GZ/
ZPE-A1	/home/nklaffki/sampling/ZPE/ZPE-A1/
ZPE-A2	/home/nklaffki/sampling/ZPE/ZPE-A2/
TH-GZ	/home/nklaffki/sampling/klassisch/TH-GZ/
TH-A0,25	/home/nklaffki/sampling/klassisch/TH-A025/
TH-A1	/home/nklaffki/sampling/klassisch/TH-A1/
TH-A2	/home/nklaffki/sampling/klassisch/TH-A2/
TH-A3	/home/nklaffki/sampling/klassisch/TH-A3/
Wasser	/home/nklaffki/sampling/LM/Wasser/
Methanol	/home/nklaffki/sampling/LM/Methanol/

Trajektorien

Ensemble	Speicherort
ZPE-GZ	/imports/nklaffki/cobram/ZPE-GZ/
ZPE-A1	/imports/nklaffki/cobram/ZPE-A1/
ZPE-A2	/imports/nklaffki/cobram/ZPE-A2/
TH-GZ	/imports/nklaffki/cobram/TH-GZ/
TH-A0,25	/imports/nklaffki/cobram/TH-A025/
TH-A1	/imports/nklaffki/cobram/TH-A1/
TH-A2	/imports/nklaffki/cobram/TH-A2/
TH-A3	/imports/nklaffki/cobram/TH-A3/
Wasser	/imports/nklaffki/cobram/Wasser/
Methanol	/imports/nklaffki/cobram/Methanol/
Methanol ohne Ladungen	/imports/nklaffki/cobram/Methanol-NC/

7.5 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„*Ab initio* Molekulardynamik des Pentadienyliminium-Kations in Gasphase
und in Lösung“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Desweiteren wurde die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.

Essen, Juli 2013

7.6 Publikationsliste

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind in folgendem Fachartikel publiziert:

N.Klaeffki, O. Weingart, M. Garavelli, E. Spohr

Sampling excited state dynamics: influence of HOOP mode excitations in a retinal model
Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14 (41), 14299-14305

Poster

- | | |
|------------------------------------|--|
| 09.2011, Essen | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr
Excited state dynamics of 2- <i>cis</i> -pentadienyiminium cation
2. junges Chemie Symposium Ruhr |
| 08.2011, Sursee (CH) | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr
Excited state dynamics of 2- <i>cis</i> -pentadienyiminium cation
47 th Symposium for Theoretical Chemistry STC 2011 |
| 07.2011, Sant Feliu de Guixols (E) | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr
Excited state dynamics of 2- <i>cis</i> -pentadienyiminium cation
Excited states and nonadiabatic processes in complex systems. Theoretical approaches. |
| 03.2011, Erlangen | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr
Excited State Dynamics of protonated Schiff Bases
13 th Jungchemikerforum Frühjahrssymposium |
| 09.2010, Münster | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr
Influence of geometrical parameters on the dynamics in excited states
46 th Symposium for Theoretical Chemistry STC 2010 |
| 09.2009, Neuss | N. Klaeffki, O. Weingart, E. Spohr, P. Altòe, M. Stenta, M. Garavelli
Influence of selective vibrational excitations on the photodynamics of a retinal model
45 th Symposium for Theoretical Chemistry STC 2009 |

7.7 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.